



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA EM  
AMOSTRAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO**

**SERGIO CARVALHO MOURA**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:  
Dr. Nelson Batista de Lima**

**São Paulo  
1999**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA EM  
AMOSTRAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO**

**SERGIO CARVALHO MOURA**



Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear

ORIENTADOR: DR. NELSON BATISTA DE LIMA

SÃO PAULO

1999

## **AGRADECIMENTOS**

A todos os colegas e amigos do IPEN/CNEN/SP que, pelo companheirismo, colaboraram direta e indiretamente na execução deste trabalho.

### **Ao INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

DR. NELSON BATISTA DE LIMA

DR. KENGO IMAKUMA

DR. JOSÉ OSCAR W.V. BUSTILLOS

Pela ajuda científica, confiança e orientação.

### **Ao DEPARTAMENTO DE MATERIAIS ESPECIAIS – IPEN/CNEN/SP**

Por colocarem a disposição os laboratórios de Difração de raios x, Voltametria e Análise de Gases, no empenho em realizar as análises.

A Deus e aos meus familiares, que sempre estiveram comigo, dando incentivo, compreensão, apoio e amor.

Ao meu filho, Matheus, pelas horas de carinho que deixou de receber.

# DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA EM AMOSTRAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO

**SERGIO CARVALHO MOURA**

## RESUMO

A determinação da razão estequiométrica (O/U) no dióxido de urânio é um parâmetro importante na qualificação do combustível nuclear, pois o excesso de oxigênio no interior dessa estrutura, pode ocasionar mudanças nas propriedades físico químicas desse composto tais como, alterações na condutibilidade térmica, plasticidade do combustível entre outras, afetando assim o rendimento desse material quando da sua utilização como combustível nuclear no interior do reator.

O objetivo desse trabalho é fazer uma avaliação dos métodos de determinação da razão estequiométrica em amostras de óxido de urânio, provenientes de dois processos diferentes de produção, onde será utilizada a técnica Gravimétrica, Voltamétrica e de Difração de Raios X. A partir da avaliação das técnicas citadas acima, o aspecto relevante deste trabalho é definir uma metodologia confiável para a caracterização da não estequiometria em óxidos de urânio.

A metodologia utilizada neste trabalho constituiu de duas etapas distintas a saber:

- Utilização do método Gravimétrico e Voltamétrico para a determinação da razão O/U em amostras de dióxido de urânio ( $UO_2$ ).
- Utilização da técnica de Difração de Raios x na determinação do parâmetro de rede, com a utilização de padrão interno e aplicação do método de Rietveld no tratamento e refinamento dos dados estruturais.

Com o desenvolvimento da parte experimental desse trabalho, sugere-se que seja sempre feito uma análise por difracção de raios x para verificar a presença de mais de uma fase ou seja, as técnicas Gravimétrica e Voltamétrica não mostraram suficientemente sensíveis nesta detecção.

**DETERMINATION OF STOICHIOMETRIC RATIO IN URANIUM DIOXIDE  
SAMPLES**

***Sergio Carvalho Moura***

**ABSTRACT**

The determination of the O/U stoichiometric ratio in uranium dioxide is an important parameter in order to qualify nuclear fuels. The excess oxygen in the crystallographic structure can cause changes in the physic chemical properties of this compound such as variation of the thermal conductivity alterations, fuel plasticity and others, affecting the efficiency of this material when it is utilized as nuclear fuel in the reactor core.

The purpose of this work is to evaluate methods for the determination of uranium oxide samples from two different production processes, using Gravimetric, Voltametric and X Ray Diffraction techniques. After the evaluation of these techniques, the main aspect of this work is to define a reliable methodology in order to characterize the behavior of uranium oxide.

The methodology used in this work was consist of two different steps:

- Utilization of Gravimetric and Volumetric methods in order to determine the ratio in uranium dioxide samples.
- Utilization of X Ray Diffraction Technique in order to determine the lattice parameters using patterns and application of the Rietveld method during refination of the structural data.

As a result of the experimental part of this work it was found that, the x ray diffraction analysis perform better and detects the presence of more phases than Gravimetric and Voltametric techniques are not sensitive enough in this detection.



5. TÉCNICAS DE ANÁLISES .....	44
5.1 MÉTODO VOLTAMÉTRICO .....	44
5.1.1 Fundamentos Teóricos da Técnica .....	44
5.1.2 Interferentes e Limitações Analíticas na Determinação Voltamétrica de Urânio .....	46
6. TÉCNICA GRAVIMÉTRICA .....	48
7. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	49
7.1 Difratometria de pó .....	50
7.2 Dedução da equação de Bragg .....	51
8. MÉTODO DE RIETVELD .....	55
8.1 BASES TEÓRICAS DO MÉTODO DE RIETVELD .....	57
8.1.1 Fator de Estrutura .....	59
8.1.2 Intensidade da Radiação de Fundo .....	60
8.1.3 Fator de Lorentz .....	60
8.1.4 Fator de Polarização .....	61
8.1.5 Fator de Escala .....	61
8.1.6 Orientação Preferencial .....	62
8.1.7 Rugosidade Superficial .....	62
8.1.8 Ajuste do Perfil de Padrões de Difração .....	63
8.2 ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES .....	66
8.2.1 Execução do Programa para a Aplicação do Método de Rietveld .....	69
8.2.2 Arquivo de Saída .....	70
8.2.3 Avaliação do Refinamento .....	70
8.2.4 Índice de Qualidade do Refinamento .....	71
9. PARTE EXPERIMENTAL .....	73
9.1 Forno de Redução Associado ao Sistema Gravimétrico .....	73
9.2 Forno de Redução Tubular .....	77

9.3 DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO .....	78
9.3.1 Método de Preparação da Amostra e Determinação da Razão Estequiométrica O/U .....	79
9.3.2 Equipamento Utilizado .....	80
9.3.3 Reagentes .....	81
9.4 MÉTODO DE RIETVELD .....	81
9.4.1 Obtenção do Arquivo de Dados .....	81
10. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS .....	86
11. CONCLUSÕES FINAIS .....	98
12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>FIGURA 1</i> - Estrutura do $UO_2$ .....	37
<i>FIGURA 2</i> - Curva corrente-potencial em voltametria .....	44
<i>FIGURA 3</i> - Diagrama esquemático do goniômetro .....	51
<i>FIGURA 4</i> - Dedução da Equação de Bragg .....	51
<i>FIGURA 5</i> - Determinação de urânio por voltametria .....	79
<i>FIGURA 6</i> - Gráfico dos valores de $UO_2$ . .....	88
<i>FIGURA 7</i> - Variação da relação O/U devido a Vacâncias.....	88
<i>FIGURA 8</i> - Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica Gravimétrica e voltamétrica.....	89
<i>FIGURA 9</i> - Difratoograma da amostra Z3 .....	90
<i>FIGURA 10</i> - Difratoograma da amostra C3.....	91
<i>FIGURA 11</i> - Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica de Gravimetria e de Voltametria via TCAU .....	92
<i>FIGURA 12</i> - Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica de Gravimetria e de Voltametria via DUA .....	92
<i>FIGURA 13</i> - Difratoograma e ajuste de Rietveld para a amostra A15 .....	93
<i>FIGURA 14</i> - Detalhamento do pico (333) da amostra A15 .....	94
<i>FIGURA 15</i> - Detalhamento do pico (333) da amostra A3 .....	95
<i>FIGURA 16</i> - Difratoograma e ajuste de Rietveld.....	95
<i>FIGURA 17</i> - Detalhamento do pico (333) da amostra A9 .....	96
<i>FIGURA 18</i> - Detalhamento do pico (333) da amostra A6 .....	97

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 Redução do $U_3O_8$ para $UO_{2+x}$ partindo do DUA e TCAU .....	76
TABELA 2 Redução do $U_3O_8$ para $UO_{2+x}$ partindo do DUA e TCAU .....	77
TABELA 3 Tabela Dados Residuais (Rietveld) .....	84
TABELA 4 Resumo dos resultados finais .....	85

# **DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA EM AMOSTRAS DE DIÓXIDO DE URÂNIO**

## **1. INTRODUÇÃO**

Um dos parâmetros mais importantes para a caracterização do estado físico químico dos combustíveis nucleares óxidos ( $UO_{2+x}$ ), onde  $x$  é o desvio estequiométrico é a relação O/Me (oxigênio /metal). Durante a fabricação do dióxido de urânio, empregado em reatores do tipo PWR (Pressurized Water Reactor) a relação O/Me pode ser (2,07-2,18), para o pó de  $UO_{2+x}$  e 2,00 para a pastilha sinterizada<sup>(1,2)</sup>.

Em pastilhas sinterizadas, por exemplo, a relação O/Me afeta uma série de processos e os fenômenos que ocorrem durante a irradiação tais como: a reação entre combustível e encamisante (tubo de Zircaloy), plasticidade de combustível, o grau de retenção dos gases de fissão<sup>(3)</sup>, condutividade térmica e o coeficiente de inter difusão do urânio.

A variação da estequiometria é verificada em diversos sistemas de óxidos, especialmente naqueles em que os cátions possuem vários estados de oxidação, como por exemplo, o urânio  $U^{+4}$ ,  $U^{+5}$ ,  $U^{+6}$  (4).

Os sistemas não estequiométricos geralmente ocorrem nos metais de transição, terras raras e óxidos actinídeos. No decorrer dos anos foram desenvolvidas inúmeras técnicas visando a determinação da relação O/Me nos diversos tipos de combustíveis nucleares. As técnicas mais utilizadas para essa determinação são a técnica Volumétrica, Voltamétrica e a Gravimétrica<sup>(4)</sup>.

Por meio dessas técnicas, obtêm-se resultados diferenciados, com boa precisão e baixa exatidão, tornando assim necessário fazer uma avaliação crítica de cada método, sendo esta a principal finalidade deste trabalho.

Cabe salientar que, a técnica de difração de raios X também é utilizada não na determinação direta da variação estequiométrica, mas como uma técnica de apoio no sentido complementar as informações com dados sobre a estrutura atômica e número de fases.

### **1.1.OBJETIVO**

Este trabalho tem como principal objetivo, fazer uma avaliação dos métodos de determinação da razão estequiométrica em amostras de óxido de urânio, provenientes de dois processos diferentes de produção, onde será utilizada a técnica Gravimétrica, Voltamétrica e de Difração de Raios X.

A partir da avaliação das técnicas citadas acima, o aspecto relevante deste trabalho é definir uma metodologia confiável para a caracterização da não estequiometria em óxidos de urânio.

### **1.2.METODOLOGIA**

Este trabalho constituirá de duas etapas distintas, a saber:

- Utilização do método Gravimétrico e Voltamétrico para a determinação da razão O/U em amostras de  $UO_2$  (dióxido de urânio).

- Utilização da técnica de difração de raios x para a determinação do parâmetro da rede, com a utilização de padrão interno e aplicação do método de Rietveld no tratamento e refinamento dos dados estruturais.

## 2. ESTRUTURA CRISTALINA DOS COMPOSTOS DE URÂNIO

### 2.1 SISTEMA URÂNIO OXIGÊNIO

Sabe-se que os átomos de urânio podem existir em diferentes estados de valência, o comportamento de seus óxidos é mais complexo que o comportamento dos óxidos de outros metais.

Esses óxidos apresentam uma faixa de composição não estequiométrica, onde a razão (O/U) difere de dois, mesmo quando o sistema apresenta uma única fase<sup>(5)</sup>. No urânio os estados de valência +4, +5 e +6, tendem a ser mais estáveis, sendo que quando o urânio apresenta-se estequiométrico o íon metálico pesado possui carga +4.

No sentido de manter a neutralidade elétrica no cristal, na medida que os íons oxigênio são removidos ou adicionados, é necessário que alguns cátions mudem de valência. Portanto, os íons de urânio no  $UO_{2+x}$  formarão uma mistura de íons  $U^{+4}$  e  $U^{+5}$  ou até mesmo  $U^{+4}$  e  $U^{+6}$ .

Esse desvio na estequiometria vem acompanhado pela formação de defeitos de Frenkel na sub rede dos íons oxigênio, cujo excesso é acomodado nos interstícios da estrutura fluorita.

Em função dessa facilidade em formar compostos não estequiométricos, vários óxidos de urânio já foram caracterizados, tendo certificado pelo menos quatro fases ( $UO_2$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_8$  e  $UO_3$ ) termodinamicamente estáveis, e vários óxidos adicionais ( $U_3O_7$ ,  $U_2O_5$ ) são considerados como fases metaestáveis<sup>(6)</sup>.

Essa facilidade do dióxido de urânio de desviar-se da composição estequiométrica, acarreta em mudanças das suas propriedades físicas<sup>(7,8,9)</sup>.

## 2.2 COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DOS COMPOSTOS DE URÂNIO

Os passos de oxidação do  $\text{UO}_2$  no ar formando  $\text{U}_3\text{O}_7$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$  foi estudado extensivamente durante 40 anos<sup>(10,11)</sup>, devido a sua relevância na estocagem a seco e no seu uso como combustível nuclear, bem como na estocagem do pó<sup>(12)</sup> e vários processos de reciclagem do combustível<sup>(13)</sup>.

No entanto, aspectos muito importantes no processo de oxidação ainda não foram totalmente compreendidos. Em particular existe uma diferença significativa no comportamento de oxidação entre o óxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ) natural e óxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ) usado como combustível que não foram totalmente explicados<sup>(14,15)</sup>.

A oxidação do  $\text{UO}_2$  tem dois estágios de reação:



O material de partida dióxido de urânio tem uma estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). A formação dos produtos,  $\text{U}_4\text{O}_9$  e  $\text{U}_3\text{O}_7$  devido ao processo de oxidação, ocorre com a entrada de oxigênio na rede cristalina, ocupando posições intersticiais desta rede cúbica, e um deslocamento dos átomos de urânio que estão na sua vizinhança<sup>(16,17)</sup>.

A formação de  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$  do  $\text{UO}_2$ , envolve uma pequena redução do volume. Por outro lado, o  $\text{U}_3\text{O}_8$  tem uma estrutura cristalina ortorrômbica<sup>(18)</sup> e uma densidade que é 23% menor do que do  $\text{UO}_2$ , os quais correspondem a um fator de empacotamento de 36%.

Dessa maneira, a formação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  é um defeito no elemento combustível<sup>(15,19,20)</sup> podendo ocasionar uma quebra do mesmo, os quais podem complicar o manuseio e o controle do combustível. Um detalhado conhecimento da cinética e o mecanismo de formação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  é necessário para definir um

limite de temperaturas aceitáveis para a estocagem no ar de combustíveis nucleares. <sup>(21,22)</sup>.

A oxidação do  $\text{UO}_2$  no ar é complicada porque a reação tem dois estágios, os quais tem diferentes mecanismos e podem ocorrer freqüentemente. A fase intermediária  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$  forma uma fina camada na superfície das amostras de  $\text{UO}_2$  e a taxa de oxidação é geralmente limitada pela taxa de difusão do oxigênio por meio da camada de  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$ . <sup>(10,23,24,25)</sup>.

A formação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  segue um mecanismo de nucleação de crescimento e portanto, mostram uma cinética de reações sigmoidais <sup>(19,26,27)</sup>. A taxa inicial de oxidação é muito baixa ( período de indução) seguido por uma crescente e gradual oxidação até um máximo (muitas vezes chamado de região linear). A taxa de formação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  é geralmente modelada com expressões de nucleação e crescimento.

O  $\text{U}_3\text{O}_8$  que forma das amostras sinterizadas de  $\text{UO}_2$  geralmente estão em regiões superficiais como um pó fino Os pedaços do pó oxidado das pastilhas de  $\text{UO}_2$  são evidenciados com uma expansão do volume associado com a conversão a  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Maior parte das expansões ocupam a direção cristalográfica [111] do  $\text{UO}_2$  de partida. Existem oito direções cristalográficas [111] no  $\text{UO}_2$  (ao longo das diagonais da estrutura cúbica).

A fratura, é ocasionada pelas forças de tensão gerados dentro de um grão em diferentes regiões (sub-grãos), e expandidas simultaneamente em várias dessas direções equivalentes. Sub partículas de tamanho micrométrico de  $\text{UO}_2$  parecem ser suficientemente pequenas para provocar a expansão sem ruptura devido ao esforço das tensões serem proporcionais ao tamanho do grão.

Em baixas temperaturas (<250°C) a oxidação do combustível não irradiado, ou  $\text{UO}_2$  dopado com somente baixas concentrações de impurezas , produz  $\text{U}_3\text{O}_7$  <sup>(28,29,30)</sup> ou fases similares que tem simetria tetragonal .

Nas situações onde a distinção cristalográfica não é feita, utiliza-se o termo  $U_3O_7/U_4O_9$  para representar os produtos de oxidação intermediária desse tipo.

Do ponto de vista prático da estocagem do combustível, o aspecto mais importante da oxidação ao ar do combustível usado é a taxa de produção do  $U_3O_8$  como uma função do tempo, temperatura, queima e outros parâmetros físicos.

Nesta revisão, foi examinado os fatores que afetam o processo de oxidação, bem como delinear o mecanismo de reação.

Por causa da importância prática, tem-se uma particular atenção na cinética e mecanismo de formação do  $U_3O_8$ , bem como as diferenças no comportamento entre  $UO_2$  e o combustível utilizado.

### **2.2.1 PARÂMETROS QUE AFETAM NA TAXA DE OXIDAÇÃO DO $UO_2$**

Neste capítulo, foi feito um levantamento bibliográfico dos efeitos qualitativos desses parâmetros que tem um importante impacto na oxidação do  $UO_2$ , e identificar áreas onde uma pesquisa mais ampla é necessária.

### **2.2.2 TEMPERATURA**

A estabilidade termodinâmica da oxidação  $UO_2$  em ar seco abaixo de  $700^\circ\text{C}$  é  $\gamma UO_3$ <sup>(31,32)</sup>. Na prática, no entanto, a oxidação estabiliza em  $U_3O_8$ . A oxidação do  $UO_2$ , é complexa, processo cinético dependente do tempo, temperatura e do potencial de oxigênio na atmosfera.

A adsorção química da molécula de oxigênio na superfície do  $UO_2$  é o primeiro estágio da reação de oxidação. A adsorção química ocorre rapidamente

na superfície do  $\text{UO}_2$  mesmo em temperaturas baixas como  $-183^\circ\text{C}$  e concluiu que a energia de ativação neste processo é extremamente baixa.

Sabe-se também que no mínimo metade dos íons  $\text{U}^{+4}$  na superfície do  $\text{UO}_2$  são envolvidos na adsorção química do oxigênio. Ferguson e McConnel<sup>(33)</sup> publicaram que o pico da adsorção química é aproximadamente  $-230 \text{ KJ mol}^{-1}$  durante o estágio inicial da reação, declinando para aproximadamente  $-20 \text{ KJ mol}^{-1}$  no estágio seguinte, isto é um processo altamente exotérmico.

Em temperaturas mais altas, ( $-130$  a  $+50^\circ\text{C}$ ) leva o pó de  $\text{UO}_2$  a ter uma reação mais ampla com a formação de uma camada oxidada de poucos nanômetros de espessura. A  $20^\circ\text{C}$ , pós extremamente finos de  $\text{UO}_2$  (50nm de diâmetro) oxidados para uma composição de  $\text{UO}_{2,16}$  para  $\text{UO}_{2,18}$ , isto corresponde a uma camada oxidada de  $\text{U}_4\text{O}_9$  de espessura de aproximadamente  $5 \text{ nm}$ <sup>(34)</sup>.

A análise por difração de raios X de tais pós revelaram que eles são parecidos a partículas de pós de tamanho grande oxidados em temperaturas mais altas. Nestes testes, cuidados foram necessários para evitar uma super oxidação pelo próprio aquecimento portanto, as amostras foram pré oxidadas a  $-78^\circ\text{C}$ .

Dados cinéticos foram obtidos com os pós grossos ( partículas de diâmetro de  $0,4$  a  $2,3 \mu\text{m}$ ). Anderson et al e Roberts<sup>(34,35)</sup> encontraram que o grau de oxidação nesta faixa de temperatura foram proporcionais a tempo logaritmo.

Os autores concluíram que a oxidação em baixas temperaturas ( $-130$  a  $+50^\circ\text{C}$ ) produz em produtos parecidos a esses obtidos a altas temperaturas mas que eles são limitados a uma fina camada na superfície por causa do volume da difusão dos íons de oxigênio ser extremamente lento abaixo de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$ .

Em temperaturas acima de  $100^\circ\text{C}$  a taxa de difusão é rápida suficiente para medir a variação do volume de oxidação para  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$ .<sup>(23,26,35)</sup> A oxidação dos

pós para  $U_3O_7/U_4O_9$  é observada entre 100 e 250°C<sup>(23,35)</sup>, no entanto, em temperaturas mais altas praticamente ocorre freqüentemente também a formação de  $U_3O_8$ .

A oxidação de pastilhas sinterizadas praticamente não produz  $U_3O_7/U_4O_9$  puro porque a formação do  $U_3O_8$  começa enquanto o  $U_3O_7/U_4O_9$  produz uma fina camada de poucos micrômetros de espessura.

De qualquer forma, a formação de uma fina camada de  $U_3O_7/U_4O_9$  em pastilhas combustíveis é prontamente observado por microscopia eletrônica<sup>(36,37)</sup>, espectroscopia fotoelétrica de raios X<sup>(38,39,40)</sup>.

A taxa de difusão química do oxigênio no  $UO_{2+x}$  é um fenômeno importante no estudo da oxidação do  $UO_2$  porque o primeiro estágio da reação de oxidação é uma difusão controlada. A cinética da difusão química do oxigênio no  $UO_{2+x}$  foi estudada extensivamente e os resultados tem sido razoavelmente consistentes na faixa de 500 a 1400° C .

Matzke<sup>(41)</sup>, mostrou que o coeficiente de difusão química ( $D^o$ ) do oxigênio em  $UO_{2+x}$  é insensível para  $x$ , quando o valor de  $D^o$  é aproximadamente  $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 1000 K.

Da mesma forma, a entalpia de ativação para a  $D^o$  foi estimada em  $96 \pm 8 \text{ KJ mol}^{-1}$ , dessa forma é possível estimar o coeficiente de difusão,  $D^o$  como em função da temperatura.

$$D^o = D^o_{1000} e^{\{(E_a/1000R) - (E_a/RT)\}} \quad (2)$$

$$D^o = (1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}) e^{(11.57 - (11570/T))} \quad (3)$$

Os coeficientes de difusão química obtidos na equação 3 estão de acordo com os dados obtidos na literatura nos testes de oxidação. Por exemplo, Aronson et al<sup>(10)</sup> mediu o coeficiente de difusão química para a formação do  $U_3O_7$  em pós

finos de  $\text{UO}_2$  utilizando a expressão de Arrhenius para estimar  $D^\circ$ , obteve um valor de  $9,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para 1000K .

Os dados considerados por Aronson et al<sup>(10)</sup> são típicos de muitas publicações dos dados da cinética para o primeiro estágio da oxidação do  $\text{UO}_2$  como foi revisto por McEachern<sup>(42)</sup>.

Acima de 250°C, o volume da oxidação da fase ortorrômbica do  $\text{U}_3\text{O}_8$  ocorre facilmente. Esta reação é conhecida por uma nucleação sigmoidal e crescimento cinético, onde a taxa de nucleação depende de vários fatores e desta forma, existe uma ampla taxa de formação de  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Nucleação é rápida em materiais porosos, tanto que por exemplo,  $\text{U}_3\text{O}_8$  é observado sendo o maior produto no pó de  $\text{UO}_2$  a 260°C após aproximadamente 25 h<sup>(10)</sup>, ao passo que o grau comparável de oxidação está restrito na superfície das pastilhas sinterizadas após 100h<sup>(43)</sup>.

Uma cinética linear é observada durante a formação de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . A exata natureza do processo de nucleação na formação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  não é bem compreendida. A estrutura cristalina do  $\text{U}_3\text{O}_8$  é diferente da estrutura fluorita do  $\text{UO}_2$  e isso deriva do tipo de  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$ <sup>(18)</sup>.

Allen et al<sup>(44)</sup> sugere que na cristalografia, ocorre uma mudança entre a estrutura fluorita do  $\text{UO}_2$  e a ortorrômbica do  $\text{U}_3\text{O}_8$ , podendo ser descrito em termos de uma expansão não axial na sub rede do urânio na direção [111] da estrutura fluorita. Isto é acompanhado por uma maior reorganização e expansão do oxigênio na sub rede.

Tais mudanças estruturais se iniciam em pontos específicos (regiões de nucleação) na superfície do óxido, determinado por fatores tais como topografia de superfície (rugosidade), orientação cristalográfica e a presença de defeitos estruturais ou discordâncias. Acima de 350°C a fase intermediária  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$  não

é geralmente observado em maiores quantidades, no entanto a oxidação forma diretamente o  $U_3O_8$ <sup>(26)</sup>.

O tamanho da partícula do pó de  $U_3O_8$  gerado pela oxidação no ar das pastilhas de  $UO_2$  crescem com a temperatura de oxidação<sup>(45)</sup>, talvez por causa do crescimento da plasticidade do  $U_3O_8$  entre 400 e 700°C. O maior produto da oxidação do  $UO_2$  é o  $U_3O_8$  acima de 1100°C, acima disso o  $U_3O_8$  decompõem (na pressão atmosférica) para uma série de óxidos com relação O/U mais baixa e acima de 1500°C isso decompõem para  $UO_{2+x}$ <sup>(46)</sup>.

### 2.2.3 MISTURA

O efeito do vapor da água na oxidação do  $UO_2$  depende da mistura contida (isto é, umidade relativa RH) da atmosfera oxidante. Por exemplo, a análise de  $UO_2$  não irradiado que foram oxidados ao ar (150 a 270°C), produziram uma camada na superfície monomolecular de íons de hidroxil<sup>(38,39,47,48)</sup>.

Ainda não se conhece qualquer evidência com outros componentes do ar, tais como influência do  $CO_2$  no mecanismo de oxidação. Com uma umidade relativa (RH) <40%, o volume de oxidação do  $UO_2$  são os mesmos que na oxidação no ar seco, isto é  $U_3O_8/U_4O_9$  e  $U_3O_8$ <sup>(49)</sup>.

Ao contrário, reações com RH>40% ou ar úmido, produziu misturas de  $U_3O_8$  e  $UO_2 \cdot 2H_2O$ <sup>(32,49,50,51)</sup>. A proporção relativa de  $U_3O_8$  e  $UO_2 \cdot 2H_2O$  formados depende do tempo de oxidação e do oxigênio contido no sistema, mas as experiências tem mostrado pouca reprodutibilidade.

Trabalhos sobre o efeito da umidade relativa na faixa de oxidação do  $UO_2$  (eq. 1)<sup>(52,53)</sup> não foram conclusivo com vários trabalhos relatando um rápido crescimento na taxa com o crescimento da mistura contida<sup>(54,55)</sup>.



Taylor et al<sup>(49)</sup> oxidou a seco e em ar úmido, pedaços de pastilhas combustíveis do CANDU não irradiadas, a temperatura de 200 a 225°C . Eles não fizeram comparações quantitativas entre a taxa de oxidação entre a mistura e as das condições a seco, de qualquer forma o efeito da mistura, mostrou um alto grau de variação na oxidação inter granular entre as diferentes amostras.

O ganho do peso nos experimentos mostrado pela Pacific Northwest Laboratories mostrou que existe um grande e significativo crescimento na taxa de oxidação das pastilhas de  $UO_2$  não irradiadas com o aumento da mistura contida em atmosfera oxidante<sup>(56,57,58)</sup>.

A oxidação da superfície das amostras de  $UO_2$  tem parecido contribuir sobre os efeitos dos níveis de misturas na taxa de oxidação do  $UO_2$  desde a formação de uma camada de  $UO_3$ , que podem ter um significativo impacto no ganho de peso nos experimentos.

Wang<sup>(59)</sup> reportou que uma fina camada (aproximadamente 20 Angstroms) de  $UO_3$  hidratado foi formado na superfície do monocristal de  $UO_2$ , quando oxidado ao ar por 24 h em 285°C. Wadsten<sup>(60)</sup> estocou o pó de  $UO_2$  no ar por 15 anos e analisou por difração de raios X encontrando pequenas quantidades formadas de  $UO_3 \cdot 2H_2O$

Similarmente, Hoekstra et al.<sup>(61)</sup> oxidou o pó de  $UO_2$  com uma grande área superficial ( $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) a 25°C e encontrou por espectro de infravermelho um produto parecido ao amorfo  $UO_3$ . Portanto, o ganho de peso observado em vários testes de oxidação no ar usando um pó fino de  $UO_2$  pode ser resultado da formação de uma camada de  $UO_3$  ou um dos seus hidratos.

Em resumo, os dados apresentados sugere que a mistura tenha um pequeno, mas significativo impacto na taxa de oxidação nas pastilhas de combustível não irradiados<sup>(56,57,58)</sup>.

Numerosos testes em combustíveis usados (fragmentos, pó e microesferas) mostrou que a umidade relativa ( $RH \leq 33\%$ ) não tem efeito na taxa de oxidação<sup>(29,61,62,63,64)</sup> mesmo que o aumento da umidade aumente a taxa de oxidação rapidamente.<sup>(65)</sup>

Talvez várias dessas diferenças de comportamento na oxidação de misturas entre  $UO_2$  não irradiados e combustíveis usados no LWR pode se explicado em termos do processo de oxidação do contorno do grão.

#### 2.2.4 OXIDAÇÃO DO PÓ DE $UO_2$ (PRESSÃO)

Um dos primeiros estágios da oxidação do  $UO_2$  é uma rápida formação de uma fina camada de produtos oxidados<sup>(66)</sup>. Anderson et al<sup>(34)</sup> estudou esse processo com pó de  $UO_2$  na temperatura de  $-130$  para  $50^\circ C$  e estimou que a camada oxidada produzida foi de 5 nm de espessura.

Eles acharam que a taxa de oxidação cresce rapidamente com a pressão, de qualquer forma, eles não determinaram a relação quantitativa entre pressão e taxa de oxidação para essa faixa de temperatura.

Em temperaturas acima de  $100^\circ C$ , a oxidação é suficientemente rápida para ser considerada um volume, e a dependência da pressão e da taxa do volume de oxidação para o  $U_3O_7$  também foi examinada.

Anderson et al.<sup>(34)</sup> oxidou pó de  $UO_2$  na faixa de  $130$  a  $180^\circ C$  e encontrou uma taxa parabólica constante,  $K$ , para a formação de  $U_3O_7$  é proporcional para  $p^n$  onde  $p$  é a pressão de oxigênio e  $n$  varia entre 0.13 e 0.16 .

Além disso, eles sugeriram que a taxa observada de oxidação do  $UO_{2+x}$  diminui em baixas pressões por causa da concentração da mobilidade do oxigênio ( isto é ânions de oxigênio intersticial ) na superfície é função da pressão; eles

não reportaram qualquer dependência sistemática da pressão e dependência da energia de ativação para o processo de oxidação.

Existe uma boa concordância da importância da dependência da pressão excedente (aproximadamente um fator de 6 acima da taxa de pressão de 0.2 kPa para 0.1 Mpa), A aparente discrepância em taxas absolutas, pode provavelmente ser atribuídos para incertezas na medida da área superficial.

Saito<sup>(66)</sup> publicou que a taxa de oxidação do pó de  $UO_2$  era independente da pressão de oxigênio em temperaturas entre 175 a 330°C e pressões entre 2.5 e 101 kPa. Essas temperaturas são a taxa de pressão mais limitada do que essas estudadas por Anderson et al<sup>(34)</sup> e Blackburn<sup>(23)</sup>.

Dessa maneira a dependência da pressão na reação de oxidação é possivelmente muito rápida para ser observada no trabalho de Saito<sup>(66)</sup>.

Evidentemente, não existe um acordo nos efeitos da pressão do oxigênio na taxa de formação do  $U_3O_7$  no pó de  $UO_2$ . Esse volume de evidências sugerem que abaixo de uma certo limiar (aprox. 10kPa) a taxa de oxidação depende fortemente da pressão de oxigênio, ao passo que, existe uma pequena dependência da temperatura em pressões mais altas.

A pressão de oxigênio não somente afeta a taxa mas também a extensão da reação de oxidação. Anderson et al.<sup>(34)</sup> encontrou que as pressões de oxigênio entre 3 e 70 kPa produz a oxidação do pó de  $UO_2$  (130 a 180 °C) variando entre  $UO_{2.21}$  e  $UO_{2.37}$  com uma correlação entre a pressão e o grau de oxidação no produto final.

Eles sugerem que a dependência da reação de oxidação pode ser devido a inibição da oxidação por uma superfície bem orientada  $U_4O_9$ , o que se forma durante a reação a baixa pressão de oxidação.

Tais hipóteses são consistentes as pesquisas de Chumachkova et al<sup>(67)</sup> que publicou que o pó de  $\text{UO}_2$  aquecido na faixa de 120 a 200°C com uma pressão de oxigênio 0.17 kPa oxidado para  $\text{UO}_{2.34}$  retêm a estrutura fluorita do dióxido de urânio inicial.

O efeito da pressão de oxigênio na taxa de formação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  no pó de  $\text{UO}_2$  não tem sido extensivamente estudado. Saito<sup>(66)</sup> oxidou o pó de  $\text{UO}_2$  na faixa de 175 a 350°C e publico que a pressão crescente de oxigênio resultou em tempos de indução menores e mais rápida taxa de formação de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Tais resultados são consistentes com as experiências de oxidação em pastilhas sinterizadas de  $\text{UO}_2$ .

## 2.2.5 PARÂMETROS FÍSICOS

A taxa de reação de oxidação e os processos de oxidação são ambos fortemente dependentes do tamanho da partícula do  $\text{UO}_2$  de partida. Adsorção química e difusão são ambos proporcionais a área superficial de modo que amostras com partículas de tamanho menores (grande área superficial) reagem mais rápido do que em amostras com partículas com um tamanho grande ou pastilhas sinterizadas.

A grande diferença nas taxas de reação são notáveis. Por exemplo, pós muito finos de  $\text{UO}_2$  (0.05  $\mu\text{m}$  de diâmetro) reagem piroforicamente com o oxigênio a 0°C<sup>(34)</sup>, ao passo que pastilhas sinterizadas reagem vagorosamente com o ar, a 250°C, formando uma camada de óxido de 1 $\mu\text{m}$  de espessura após 24 horas<sup>(28)</sup>.

A reação pirofórica do  $\text{UO}_2$  com o ar, tem recebido considerável atenção por causa da sua óbvia importância prática na fabricação do combustível nuclear  $\text{UO}_2$ <sup>(12,34,35,68,69)</sup>. Anderson et al<sup>(34)</sup> mostrou que amostras de  $\text{UO}_2$  com uma superfície maior que 8.4  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  são pirofóricas no ar na temperatura ambiente e

Bannister <sup>(12)</sup> mostrou que a reação é dirigida pela adsorção química exotérmica do oxigênio.

A oxidação pirofórica cresce com a temperatura, pressão de oxigênio e área de superficial<sup>(35)</sup>. Além disto, a reação pirofórica de pós de  $UO_2$  com uma grande área superficial também mostram um comportamento não usual na oxidação em baixas temperaturas.

Bel e Carteret<sup>(70)</sup> bem como Lister e Gillies<sup>(71)</sup>, determinaram composição limite para a oxidação no ar dos pós finos de  $UO_2$  a temperatura ambiente.

Composições limites foram publicados para crescerem com a área superficial para razões máximas O/M na faixa de 2.29 para 2.43. Hoekstra et al.<sup>(61)</sup> oxidou um pó de  $UO_2$  que tinha uma grande área superficial. ( $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e achou que isso oxidaria na composição  $UO_{2.5}$  a  $25^\circ\text{C}$ .  $UO_{2+x}$  cúbico com x na faixa de 0.24 a 0.5 é formado quando o  $UO_2$  extremamente fino é oxidado pelo ar na temperatura ambiente <sup>(55,72,73)</sup>.

Esses dados mostraram que o crescimento na razão O/U observado ao longo de períodos de tempo, quando o pó de  $UO_2$  foi estocado próximo da temperatura ambiente<sup>(53)</sup>, pode ser descrito em termos de um modelo que inclui adsorção química, sub oxidação da superfície e difusão controlada do volume da oxidação.

Na essência, os dados sugerem que um alto grau de oxidação pode ser conseguido em baixas temperaturas para o pó, por causa da adsorção química e da formação de filme fino (<2 nm) hiperestequiométrico  $UO_{2+x}$  e  $UO_3$ . <sup>(59,60,61)</sup>.

A adsorção química e a formação de um filme fino de óxido pode contribuir no volume da composição quando a área superficial é grande. No entanto, tais pós apresentem para o processo cinético de oxidação de difusão controlada, um comportamento parabólico cinético <sup>(74,75)</sup> publicados para  $UO_2$  por Aronson et al. <sup>(10)</sup> e Blackburn et al<sup>(23)</sup>.

Nesta reação a taxa de difusão do oxigênio é controlada pela espessura da camada de óxido de  $U_3O_7$ . A validade do modelo cinético parabólico foi confirmado por Parker et al. <sup>(76)</sup> que oxidou o  $UO_2$  com área superficial de 0.4 para 0.8  $m^2 g^{-1}$  na faixa de 196 a 242°C no oxigênio e por Walker<sup>(26)</sup> que oxidou o pó de  $UO_2$  (2 a 3  $m^2 g^{-1}$ ) a 143 a 211°C .

Para pós com tamanho de partículas muito grande ou para pastilhas sinterizadas, a taxa de oxidação por difusão controlada para formar  $U_3O_7$  se torna relativamente lenta por causa dessas terem área superficial pequenas. Assim nenhuma mudança no peso é observada até a temperatura ser alta suficiente para forma  $U_3O_8$ <sup>(19,77)</sup>.

Por exemplo, em contraste com a cinética parabólica observada para amostras de pó de  $UO_2$ , Walker <sup>(26)</sup> publicou que para pastilhas sinterizadas e um monocristal eletrolítico de  $UO_2$  ( área superficial 0.0405  $m^2 g^{-1}$ ) ocorre a reação cinética sigmoidais na faixa de 312 a 352 °C . Pós grossos e uma aglomeração de pastilhas sinterizadas mostraram as curvas de reação intermediárias entre a parabólica e a sigmoidal.

Walker<sup>(26)</sup> sugeriu que a oxidação pode ocorrer diretamente do  $UO_2$  para  $U_3O_8$ , mas tais mecanismos não são parecidos; até certo ponto a camada de  $U_3O_7$  foi, provavelmente, muito fina para causar um impacto nas suas experiências de ganho de massa.

Tem sido sugerido que a cinética de oxidação das pastilhas combustíveis não irradiados são dominados pela formação de quebra associado com a redução do parâmetro de rede resultante da formação do  $U_3O_7/U_4O_9$ . Ambos formação de quebra intergranular<sup>(13,78)</sup> e intragranular <sup>(38,78)</sup> foi publicado e pode explicar a observação da porção da cinética de reação.

A reação de difusão controlada para formar  $U_3O_7$  parece ser mesmo menos importante para monocristais do que para pastilhas sinterizadas. Wang<sup>(59)</sup>

aqueceu um monocristal de  $\text{UO}_2$  no ar a  $145^\circ\text{C}$  por 570 h e não observou qualquer desvio da simetria cubica por difração de raios X.

O parâmetro de rede decresce com o aquecimento para um valor mínimo de 5.4675 Angstroms, o qual esta perto do valor publicado por Aronson et al.<sup>(10)</sup> para a composição  $\text{UO}_{2.1}$  apenas antes do aparecimento dos produtos tetragonais.

Um subseqüente aquecimento na amostra de Wang's<sup>(59)</sup> a  $270^\circ\text{C}$  por 24 h, não muda a simetria cúbica do cristal. Tais resultados de Wang's sugerem uma considerável cinética de oxidação mais lenta do que o publicado por Taylor et al.<sup>(28)</sup> o qual conclui que a taxa de difusão é muito mais lenta em monocristais do que em pastilhas sinterizadas.

Wang<sup>(59)</sup> mediu o perfil do impulso dessa amostra de monocristais e publicou que o filme de  $\text{UO}_3$  hidratado está presente na superfície e que esse filme pode ser responsável pela baixa difusão de oxigênio.

## 2.2.6 TAMANHO DO GRÃO

O efeito do tamanho do grão na taxa de oxidação das pastilhas sinterizadas de  $\text{UO}_2$  tem recentemente atraído a atenção por causa das diferenças no comportamento da oxidação entre pastilhas não irradiadas usadas no CANDU,AGR e LWR. Testes mostraram que existe uma correlação negativa entre o tamanho de grão e a taxa de oxidação inicial de todas as pastilhas no ar a  $200^\circ\text{C}$  e  $220^\circ\text{C}$ <sup>(57,79)</sup>.

Isso é consistente com uma mais rápida difusão do oxigênio ao longo dos contornos de grãos do que dentro do  $\text{UO}_2$ , tanto que a oxidação acontece inicialmente ao longo dos contornos de grãos e é seguida por uma oxidação intra granular.

De qualquer forma, foi notado que no estudo de grãos maiores, foram encontrados nas pastilhas as quais também tinham uma densidade alta dessa forma, isto não é totalmente claro que a densidade das amostras não tinham um efeito no teste do tamanho do grão. Certamente, é uma dificuldade para separar os efeitos do tamanho do grão e a densidade sinterizada.

Wood and Bannister<sup>(80)</sup> oxidaram uma série de pastilhas sinterizadas na faixa de temperatura de 275 a 450°C e notaram uma correlação positiva entre o tempo de indução e o tamanho do grão da amostra/densidade.

De qualquer forma, assim como nos testes de pré indução com ganho de peso, descritos acima, existe uma correlação entre a densidade da amostra e o tamanho do grão, tanto que, a correlação é devido ao tamanho do grão ou densidade da amostra.

O efeito do tamanho do grão na taxa máxima de oxidação ( nas curva de reações sigmoidais) foi também estudado por Wood and Bannister<sup>(80)</sup>. Eles acharam que a taxa de reação cresce com a diminuição do tamanho do grão mas somente para essas amostras com tamanho de grãos abaixo de 5 $\mu$ m.

Amostras com tamanho de grão maiores que 5 $\mu$ m (acima de 24 $\mu$ m) e os monocristais todos oxidados na mesma razão. Wood e Bannister<sup>(80)</sup> atribuíram a insensibilidade da taxa de oxidação ao tamanho do grão ( para tamanho de grão grandes) com uma indicação de quebra, o qual permite a entrada do oxigênio dentro da amostra, controla a taxa de oxidação nestes materiais.

O efeito no tamanho de grão na oxidação de combustíveis usados foi examinado por Thomas et al.<sup>(29)</sup> que oxidou uma série de fragmentos de combustíveis usados e pós grossos a 175 e 195°C e publicou um comportamento similar do tamanho do grão.

Suas pesquisas são surpreendentes, porque a taxa muito rápida da oxidação do contorno de grão em combustíveis usados leva a esperar a mesma dependência no tamanho do grão, assim como o tamanho da partícula do pó de  $\text{UO}_2$ .

De qualquer forma, a faixa do tamanho do grão usado em seus estudos foram pequenos (7-15 a 20-30  $\mu\text{m}$ ) então o efeito do tamanho de grão pode ter sido obscuro pela variação de amostra para amostra na taxa de oxidação.

Poderia se esperar que o efeito do tamanho do grão seria mais óbvio em experiências com monocristais, o qual pode ser considerado equivalente para materiais sinterizados tendo somente um grão.

De fato, os ensaios em monocristais pequenos tem se mostrado qualitativamente similares ao comportamento de pastilhas sinterizadas; isto é, o ganho de peso na experiências mostraram um crescimento na cinética sigmoidal na formação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  na temperatura parecida o qual o  $\text{U}_3\text{O}_8$  é formado em amostras de pó<sup>(26,81)</sup>.

Similarmente, o crescimento da fina camada superficial de  $\text{U}_3\text{O}_7$  no mono cristal de  $\text{UO}_2$  é esperado para ser similar aquele observado em pastilhas sinterizadas<sup>(28)</sup>. De qualquer forma, as experiências em monocristais tem dado resultados variados.

Wang<sup>(59)</sup> observou taxas muito lentas de oxidação para pedaços de mono cristais (orientação III) de  $\text{UO}_2$ . Por exemplo, a espectroscopia Auger indicou que uma amostra oxidada durante 24 h no ar a 285°C tinha a entrada de oxigênio apenas 2 nm abaixo da superfície da amostra, o qual é longe do que é esperado da taxa de oxidação pelo ar de  $\text{UO}_2$  policristalino sinterizado<sup>(28)</sup>.

De qualquer forma, a conversa da técnica usada para obter uma profunda estimativa pode não ser confiável, porque os óxidos mais altos de urânio tendem a reverter para  $\text{UO}_2$  sob bombardeamento iônico. Em contraste aos resultados de

Wang`s<sup>(59)</sup>, Allen et al.<sup>(82,83)</sup> achou que os monocristais cortados em paralelo [111],[110] ou planos cristalográficos oxidados [100] para  $U_3O_7$  são mais rápidos do que em materiais policristalinos.

Eles sugeriram que esses resultados foram devido a incapacibilidade do  $UO_2$  policristalino para acomodar tensões na rede ( associados com a mudança do volume molar concomitante com o processo de oxidação) através dos contornos dos grãos.

Apesar dos detalhes da formação do  $U_3O_7$  em monocristais de  $UO_2$  é certo que a segunda etapa de oxidação desse material (formação de  $U_3O_8$ ) acontece por uma nucleação e mecanismo de crescimento, como é esperado.

A cinética da reação sigmoidal são observados para a formação de  $U_3O_8$  em monocristais<sup>(26)</sup>, parecido a situação com pastilhas sinterizadas; assim o pedaço do processo é parecido para esses tipos de materiais.

Wood e Bannister<sup>(80)</sup> mostrou que a taxa de formação de  $U_3O_8$  é parecido a materiais sinterizados com tamanho de grão  $> 5\mu m$ , sugerindo que o rompimento e os pedaços do processo, os quais estão numa faixa limite para materiais sinterizados, também ocorre para monocristais.

## 2.2.7 MECANISMO DE OXIDAÇÃO E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

É geralmente aceito que a primeira etapa de oxidação é a incorporação de pequenas quantidades de oxigênio dentro da rede tipo fluorita para forma a hiperestequiometria  $UO_{2+x}$ .



O propósito do mecanismo de reação no qual a oxidação para  $U_3O_7/U_4O_9$  procede dos grãos de  $UO_2$  ao longo de um gradiente de oxigênio pode ser

rejeitado, de qualquer forma, parece ser uma pequena, mas solubilidade finita para o oxigênio dentro do  $UO_2$ , o qual é uma função da temperatura.

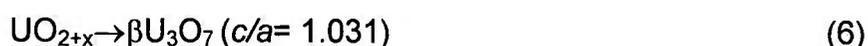
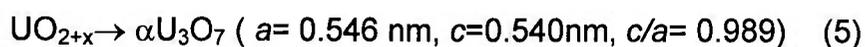
Isso mantém várias incertezas no exato limite da não estequiometria do  $UO_{2+x}$ . Smith et al. <sup>(46)</sup> indicou que o limite da não estequiometria é  $UO_{2.04}$ - $UO_{2.07}$  na temperatura ambiente, aproximadamente  $UO_{2.15}$  entre 400 e 600°C e  $UO_{2.25}$  a 1100°C, mas não parece que esses limites sejam tão altos.

Blackburn et al. <sup>(23)</sup> estudou que o parâmetro de rede do  $UO_2$  para a oxidação de pastilhas sinterizadas ( $0.032 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e pós ( $0.57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) numa faixa de 100 a 280°C e publicou que a solubilidade do oxigênio no  $UO_2$  é aproximadamente 0.01 ou menos, isto é, contornos mais alto da fase  $UO_{2+x}$  ocorre em  $x \leq 0.01$  e a adição de mais oxigênio produz  $U_3O_7$  ou  $U_4O_9$ , mais rico em oxigênio na fase  $UO_{2+x}$ .

Blackburn et al. <sup>(23)</sup> notou que essa conclusão foi consistente com o diagrama de fase proposto por Gronvold <sup>(84)</sup>. Similarmente, Hoekstra et al <sup>(61)</sup> publicou que o máximo valor de  $x$  é  $< 0.03$  para a oxidação do pó de  $UO_2$  ( $0.05$  a  $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) numa faixa de 120 a 250°C.

Schaner <sup>(85)</sup> cuidadosamente examinou o diagrama de fase  $UO_2$ - $U_4O_9$  por técnicas metalográficas e publicou muitos limites baixos de não estequiometria: por exemplo o valor máximo de  $x$  foi publicado como  $< 0.01$  a 350°C.

A fonte de desentendimento na determinação do máximo grau de hiperestequiometria é parecido a formação de uma alta camada superficial oxidada que imediatamente forma na superfície do  $UO_{2+x}$ . Isso é geralmente aceito que o esquema da reação base para a oxidação do pó de  $UO_{2+x}$ , além de envolver a formação do  $UO_{2+x}$  <sup>(61)</sup>.



O parâmetro da célula unitária dado nas equações acima representam somente o total da distorção da rede tipo fluorita e eles não podem adequadamente descrever a estrutura ordenada de  $U_3O_7$ . De fato, recentes estudos mostrou que  $\beta U_3O_7$  tem uma super estrutura com  $a(U_3O_7) = \sqrt{5} a(UO_2)$  e  $c(U_3O_7) = 3 a(UO_2)$ .

O produto formado nas etapas de reação de oxidação é o  $\alpha U_3O_7$ . Em geral procede a oxidação para o  $UO_2$  para o  $\alpha U_3O_7$  e então para  $\beta U_3O_7$ , de qualquer forma, isso aparece que em temperaturas suficientemente baixas no processo de oxidação não atingem o produto  $\beta$ .

Contrariamente, em temperaturas suficientemente altas (150 a 265°C)  $\beta U_3O_7$  pode formar diretamente do  $UO_2$ <sup>(86)</sup>. Assim  $\alpha U_3O_7$  foi o maior produto quando o pó de  $UO_2$  foi oxidado a 135°C<sup>(86)</sup>, 120 a 160°C<sup>(61)</sup>, 200°C<sup>(66)</sup> ou 120 a 175°C<sup>(87,88)</sup>.

Ao passo que  $\beta U_3O_7$  foi o maior produto da oxidação no ar do pó de  $UO_2$  a 225°C<sup>(86)</sup>, 160 a 250°C<sup>(61)</sup>, 210 a 299°C<sup>(26)</sup>, 340°C<sup>(66)</sup>, 225 a 250°C<sup>(89)</sup> ou 200 a 250°C<sup>(90)</sup>. A retenção de  $\alpha U_3O_7$  também parece ser favorável em amostras com uma grande área superficial<sup>(91)</sup>.

Assim como já foi discutida a medida dos dados cristalográficos obtidos por difração de raios X do produto intermediário foi usado para determinação do mecanismo após a cinética de oxidação.

Publicações das fases intermediárias com a proporção  $c/a$  persiste entre esses de  $\alpha U_3O_7$  (0.989) e  $\beta U_3O_7$  (1.03). Kuzmicheva et al.<sup>(92)</sup> publicou que a não oxidação do pó de  $UO_2$  no ar na faixa de 100 a 150°C resulta na formação de um produto com a proporção  $c/a$  de 1.01 a 1.02.

Similarmente, Walker<sup>(26)</sup> oxidou o pó de  $UO_2$  e encontrou os produtos com  $c/a = 1.006$  e 1.017 onde formou a 135°C e 182°C, respectivamente. Saito<sup>(66)</sup>

publicou que a oxidação a 240°C resulta na formação do material com  $c/a = 1.020$  (o qual ele rotulou  $\beta \text{U}_3\text{O}_7$ ), similar a fase  $\text{UO}_{2.3}$ , publicado por Hoekstra et al.<sup>(61)</sup> para a oxidação do  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Estudos recentes<sup>(11)</sup> mostrou que os picos de difração de raios x sugerem que  $\beta \text{U}_3\text{O}_7$  é formado após  $\alpha \text{U}_3\text{O}_7$ .

Blackburn et al.<sup>(23)</sup> observou a proporção  $c/a$  entre 1.01 e 1.03 durante a oxidação do pó de  $\text{UO}_2$  a 150°C e 200°C. Eles atribuíram a esses resultados para a distorção da rede do  $\text{U}_3\text{O}_7$  realçando  $\text{UO}_2$ , por causa dos desvios  $c/a = 1.03$  foram encontrados somente nestas amostras que tinham uma pequena quantidade de  $\text{U}_3\text{O}_7$ .

Em conclusão isto não é possível, de qualquer forma a fase publicada com  $c/a$  aproximadamente 1.015 é verdadeiro, o resultado de uma rede distendida de  $\text{U}_3\text{O}_7$ , ou um artefato para os picos associados com a mistura do  $\text{UO}_2$ ,  $\alpha \text{U}_3\text{O}_7$  e  $\beta \text{U}_3\text{O}_7$ .

A situação se complica quando é adicionado as fases tetragonal ou de baixa simetria com posições entre o  $\text{UO}_{2.3}$  e  $\text{UO}_{2.4}$ <sup>(46)</sup> as discussões detalhadas dessas fases vão além disso.

Amostras aquecidas acima de aproximadamente 200°C nuclearam o  $\text{U}_3\text{O}_7$  e mais reações de oxidação procedem.<sup>(61)</sup>



Tem sido publicado<sup>(61,66)</sup> que o  $\text{U}_3\text{O}_8$  forma somente em amostras que contém  $\beta \text{U}_3\text{O}_7$ . Isso tem então sido proposto que os núcleos de  $\text{U}_3\text{O}_8$  são em regiões específicas na estrutura  $\beta \text{U}_3\text{O}_7$ <sup>(61)</sup>. Tais hipóteses parecem serem razoáveis, mas ainda não existe uma evidência razoável para sustentar isso.

A eq.8 mostra o mecanismo total de reação simplificado para a oxidação do pó de  $\text{UO}_2$ .



### 2.2.8 CINÉTICA PARA A FORMAÇÃO DE $\text{U}_3\text{O}_8$

Ao contrário do mecanismo de formação do  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$ , existe um amplo acordo que o modelo de uma cinética sigmoidal que descreve a formação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  <sup>(93,94,95,96)</sup>.

O modelo da reação sigmoidal observada na formação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  no pó de  $\text{UO}_2$  foi interpretado por Aronson et.al <sup>(10)</sup> em termos de uma reação de nucleação e crescimento, usando o modelo matemático primeiro derivado por Johnson e Mehl <sup>(97,98)</sup>. Neste modelo a fração  $\alpha$ , do material convertido para  $\text{U}_3\text{O}_8$  é dado por uma expressão do tipo sigmoidal

Análises da cinética de formação de  $\text{U}_3\text{O}_8$  foi expandida e melhorada por McEachern <sup>(99)</sup> que desenvolveu um modelo dimensional para a nucleação e crescimento do  $\text{U}_3\text{O}_8$  na superfície do disco de  $\text{UO}_2$  sinterizado. Eles acharam que os dados de formação cinética de  $\text{U}_3\text{O}_8$  seria modelado exatamente como uma nucleação simultânea e o processo de crescimento:

Foi encontrado que a expressão da taxa desenvolvido por McEachern et al. <sup>(99)</sup> é um modelo apropriado para a nucleação bidimensional e crescimento do  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Suas expressões produziram um comportamento linear de Arrhenius para o composto de taxa constante,  $k$ , então eles foram capazes de extrapolar seus dados em altas temperaturas (170 - 300°C) para temperaturas mais baixas, mais relevantes para a estocagem a seco do combustível nuclear usado, sendo que a curva corresponde a uma energia de ativação de  $146 \pm 10 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

O modelo de crescimento e nucleação, como esses desenvolvidos por Johnson e Mehl<sup>(97,98)</sup> e por McEachern et al<sup>(99)</sup> são úteis para acessar os dados da cinética de formação do  $U_3O_8$ .

Em particular, ambos esses modelos de nucleação e crescimento assumem que a taxa de nucleação é constante por unidade de volume não irradiado ( ou área superficial, nos casos de bidimensional).

Modelos mais sofisticados incluiriam nucleação multipasso, nucleação independente do tempo ou limitação no tamanho do grão do tamanho do  $U_3O_8$ . De qualquer forma, tais modelos são provavelmente de uso limitado até melhores técnicas experimentais serem desenvolvidas, para monitorar o processo de nucleação durante a reação.

No modelo de nucleação e crescimento, a superfície de uma amostra de  $UO_2$  é oxidada para  $U_3O_7$  quase imediatamente então a nucleação do  $U_3O_8$  ocorre na camada de  $U_3O_7$ .

A taxa de nucleação assume ser proporcional a área superficial do material não irradiado. Após a formação do núcleo de  $U_3O_8$ , a taxa de crescimento é assumida ser isotrópica e constante.

A formação e subsequente crescimento do núcleo de  $U_3O_8$  continua até o grau do volume de oxidação aproximar do completo, e a fração convertida para  $U_3O_8$  aproxima da homogeneidade.

Aronson et al.<sup>(10)</sup> e Walker<sup>(26)</sup> encontraram que Johnson e Mehl<sup>(97,98)</sup> fixaram um modelo de dados de oxidação e existe um acordo geral que isso é um apropriado modelo para a oxidação de pós grossos e pastilhas sinterizadas.<sup>(19,26,100)</sup>

Nota-se, de qualquer forma, que Harrison et al.<sup>(62)</sup> oxidou microesferas (ambas irradiadas e não irradiadas) e encontrou que as reações cinéticas,

embora sigmoidais, não se ajustaram ao modelo de Johnson e Mehl<sup>(97,98)</sup>. Existe a possibilidade de seus dados cinéticos serem influenciados pela rápida e relativa oxidação dos contornos de grãos nas suas amostras.

Embora o modelo de nucleação e crescimento seja aceito, os detalhes do processo de nucleação permanecem incertos.

Muitos trabalhos tem mostrado que a formação dos núcleos de  $U_3O_8$  não iniciam imediatamente durante a oxidação mas de preferência o período de indução inicial observado para a oxidação de pastilhas de  $UO_2$  sinterizado corresponde somente para a formação de  $U_3O_7/U_4O_9$ <sup>(89)</sup>.

Também foi sugerido que a formação de quebras associados com a mudança de volume, leva a uma formação de núcleos de  $U_3O_8$ <sup>(13,78)</sup>. Tensões microscópicas na superfície do  $UO_2/U_3O_7$  podem iniciar uma função na nucleação do  $U_3O_8$ .

Ohashi et al.<sup>(100)</sup> publicou que o recozimento a 200°C leva um tempo significativo para o processo de nucleação. Além disso, mostrou que a taxa de nucleação do  $U_3O_8$  na superfície polida de pastilhas de  $UO_2$  esta relacionado a rugosidade superficial<sup>(43)</sup>.

A dependência da temperatura no processo de nucleação é também pouco entendido. Aronson et al.<sup>(10)</sup> publicou que pós finos mostraram uma taxa de nucleação mais lenta ( o qual foi dependente da temperatura) do que pós grossos e assim especularam que a energia de ativação para o processo de nucleação é mais alta do que o crescimento do  $U_3O_8$ . Em contraste, Walker<sup>(26)</sup> publicou que a taxa de nucleação é constante na faixa de 250 a 360°C.

Certamente que estudos mais avançados são necessários para elucidar o mecanismo de nucleação do  $U_3O_8$  e a dependência da temperatura do processo de nucleação. Tais informações serão necessárias para determinar a validade da extrapolação dos dados da formação cinética do  $U_3O_8$  obtidos a temperaturas de

200 a 300°C para condições relevantes de estocagem no ar seco de combustíveis nucleares utilizados (< 170°C).

A cinética de formação do  $U_3O_8$  no pó de  $UO_2$  é mais complexo do que em pastilhas sinterizadas por causa da sobreposição do primeiro e segundo estágios de oxidação.

Walker<sup>(26)</sup> encontrou que o pó fino de  $UO_2$  oxidou de acordo com a cinética parabólica em baixas temperaturas (143 a 211°C), considerando que o pó de um monocristal e amostras sinterizadas não oxidaram significativamente mesmo em temperaturas mais altas (250 a 360°C) e então mostrou uma reação cinética sigmoidal. A sobreposição da primeira e segunda etapa da oxidação no pó foi publicado por Boase e Vandergraaf<sup>(19)</sup> e Saito<sup>(73)</sup>.

A comparação do comportamento da cinética de pós não irradiados e pastilhas levaram Boase e Vandergraaf<sup>(19)</sup> a sugerir que o  $U_3O_8$  pode ser formado ambos do  $U_3O_7$  (na superfície) e diretamente do volume de  $UO_2$ .

De qualquer forma, tais mecanismos não são parecidos por causa da análise por difração de raios x da oxidação dos produtos da pastilha sinterizada de  $UO_2$  geralmente mostram pequena, mas significantes quantidades de  $U_3O_7$  e ao mesmo tempo a formação de  $U_3O_8$ <sup>(43,89,101)</sup>.

Mais razoável é a explicação que a camada de  $U_3O_7$  que forma do  $UO_2$  sinterizado é muito fina, em relação as dimensões da amostra, tanto que somente pequenos ganhos de massa são observados primeiro seguido da nucleação e crescimento do  $U_3O_8$ .

A situação com combustíveis usados é mais difícil do que com pastilhas não irradiadas. Bennet et al.<sup>(101)</sup>, Wood e Bannister<sup>(80)</sup> oxidaram no ar os fragmentos do combustível a 225 a 400°C e observaram uma reação cinética sigmoidal. Ao contrário, You et al.<sup>(27,102)</sup> encontrou que a oxidação nos fragmentos

de pastilhas usados no LWR mostraram uma cinética parabólica a 300 a 400°C embora pastilhas não irradiadas seguiram uma cinética sigmoidal.(250 a 400°C).

Pesquisas similares a 230°C foram obtidas por Campbell et al <sup>(14)</sup> e Wood et al <sup>(103)</sup> também publicaram que a curva de ganho de peso para os combustíveis usados no AGR são menos claras do que curvas obtidas por UO<sub>2</sub> não irradiados.

A primeira e segunda etapa de oxidação parece significativamente diferente para combustíveis usados do que materiais não irradiados por causa da relativa rápida taxa de difusão do oxigênio ao longo da formação dos contornos de grãos.

Além disso, o tempo de indução para combustíveis usados pode diferir do UO<sub>2</sub> não irradiado. De qualquer forma, não existe uma evidência que sugere que o mecanismo da segunda etapa da oxidação em combustíveis usados seja diferente do UO<sub>2</sub> não irradiado.

### 2.2.9 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DO U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

O U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, produto da oxidação em baixas temperaturas de combustíveis não irradiados ou UO<sub>2</sub> dopado com baixas concentrações de impurezas, considerando que o U<sub>4</sub>O<sub>9+y</sub> é o produto da oxidação de combustíveis usados ou UO<sub>2</sub> com alta concentração de impurezas<sup>(29,57)</sup>.

Nos assumimos que o mecanismo de formação do U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> é essencialmente o mesmo que o U<sub>4</sub>O<sub>9+y</sub>, por causa dessas duas fases terem estruturas relativamente próximas e por causa da cinética parabólica serem observada também em outros casos.

Existe uma concordância que a cinética parabólica para a formação do U<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> em pós de UO<sub>2</sub> indicam um mecanismo controlado de difusão. Dois

mecanismos diferentes, de qualquer forma, são consistentes com a cinética de difusão controlada; nos consideramos para ilustração, a oxidação de esferas de  $\text{UO}_2$  de raio  $r$ .

Primeiro é o mecanismo do gradiente da concentração o qual, é assumido que exista uma solubilidade adequada do oxigênio no  $\text{UO}_2$  para formar a solução sólida,  $\text{UO}_{2+x}$ , com um gradiente de concentração dentro da partícula, ou seja, com a diminuição da razão O/U da superfície para o interior.

O material é então convertido para  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$ , quando o oxigênio foi incorporado dentro da rede então sua composição esta na faixa de  $\text{UO}_{2.25}$  a  $\text{UO}_{2.34}$ .

Os valores para o coeficiente de difusão química, foi determinado por Aronson et al.<sup>(10)</sup> que produz os dados cinéticos típicos para estas formações de  $\text{U}_3\text{O}_7$ <sup>(42)</sup>. Além disso o coeficiente de difusão publicado por Aronson et al.<sup>(10)</sup>. estão em acordo com os dados de alta temperatura, considerando a incerteza nos dados experimentais e a dependência na taxa de difusão do oxigênio neste grau de não estequiometria.

O segundo mecanismo de uma discreta camada, foi usado para descrever a formação do  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$  no  $\text{UO}_2$ . De acordo com este modelo, a oxidação procede pela formação de uma discreta camada de  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$ , o qual engrossa com o tempo.

A taxa de reação para o modelo de camada discreta está limitado a taxa de difusão do oxigênio por meio da camada de  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$ . O volume de evidências experimentais<sup>(23,61,85)</sup> sugere que a solubilidade do oxigênio no  $\text{UO}_{2+x}$  é muito baixo na faixa de temperatura de interesse (< 400°C).

Aronson et al.<sup>(10)</sup> reconheceu que o mecanismo do gradiente da concentração foi talvez simplificado mas concluiu que isso foi válido por causa

que eles não observaram uma fase tetragonal por difração de raios x até a reação ser procedida por uma composição total de  $\text{UO}_{2.16}$ .

De qualquer forma o material de partida  $\text{UO}_2$  foi usado como um fino pó ( $0.5 \mu\text{m}$ ). Se os produtos de oxidação forem na verdade de  $\text{U}_3\text{O}_7$  na superfície das partículas de  $\text{UO}_2$  então a composição  $\text{UO}_{2.16}$  corresponderia a formação de uma camada de óxido de aproximadamente  $0.1 \mu\text{m}$  de espessura.

Medidas do padrão de difração de raios x de  $0.1 \mu\text{m}$  de espessura da camada de óxido na superfície de  $0.5 \mu\text{m}$  de partículas de  $\text{UO}_2$  mostram um alargamento de pico ou efeitos de tensão na rede, o qual provocam trincas tetragonais. Dessa forma, os argumentos apresentados por Aronson et al <sup>(10)</sup> a favor do modelo do gradiente da concentração pode não ser válido.

Anderson<sup>(104)</sup> bem como Anderson et al <sup>(34)</sup> publicou que o perfil da linha de difração de raios x são consistentes com os mecanismos do gradiente da concentração, embora eles reconheceram que algumas temperaturas e pressões a formação de uma fina camada superficial de um produto oxidado pode inibir uma oxidação maior.

Pério <sup>(87)</sup> publicou que a oxidação do  $\text{UO}_2$  procede pela formação de uma leve camada de  $\text{U}_3\text{O}_7$  tetragonal, em acordo com o discreto mecanismo da camada Blackburn et al. <sup>(23)</sup> também concluiu que o mecanismo de uma fina camada é funcional, porque eles observaram um  $\text{U}_3\text{O}_7$  tetragonal por difração de raios x na composição total assim como o  $\text{UO}_{2.06}$  quando eles oxidaram pastilhas de  $\text{UO}_2$ .

Além do mais, eles sugeriram em trabalhos mais recentes <sup>(37,91)</sup> apoiado ao método do gradiente da concentração o material de tamanho pequeno de partícula usado nesses estudos, resultou em um total de alto grau de oxidação sendo que a fase de  $\text{U}_3\text{O}_7$  seria detectado por difração de raios x.

Hoekstra et al.<sup>(61)</sup> cuidadosamente examinou os produtos de oxidação de pós grossos de  $\text{UO}_2$  usando um difratômetro e encontrou evidências para a formação de uma fase tetragonal muito próximo na reação de oxidação.

Eles concluíram que um rápido desvio da simetria cúbica não foram observados em trabalhos recentes <sup>(34,91)</sup> por causa da baixa sensibilidade da técnicas de filme por difração de raios x.

Hoekstra et al.<sup>(61)</sup> também reportou que a constante da rede para a fase do  $\text{UO}_{2+x}$  permanece constante durante o caminho da oxidação indicando que existe um pequena solução sólida de oxigênio no  $\text{UO}_{2+x}$  na faixa de 100 a 300°C, consistentes com as pesquisas de Gronvold <sup>(84)</sup> e Schaner <sup>(85)</sup>.

Saito <sup>(66)</sup> oxidou os pós de  $\text{UO}_2$  em uma mistura de 1: 4 oxigênio / argônio numa temperatura de 175 a 275°C e publicou que baseados nos detalhes das análises por difração de raios x sobre a variação do grau dos pós oxidados, ele sugeriu que a oxidação procede por um mecanismo da camada fina com o primeiro produto de oxidação  $\alpha$   $\text{U}_3\text{O}_7$  ( $c/a = 0.989$ ) formado em uma etapa inicial da reação.

Teixeira e Imakuma<sup>(105)</sup> também estudaram a superfície de oxidação dos discos de  $\text{UO}_2$  em altas temperaturas por difração de raios x. Em um teste similar, Taylor et al. <sup>(28)</sup> estudou a dependência angular das intensidades dos picos de  $\text{U}_3\text{O}_7$  e  $\text{UO}_2$  por difração de raios x para as pastilhas combustíveis oxidadas do CANDU na temperatura na faixa de 225 a 275°C.

Eles acharam que o  $\text{U}_3\text{O}_7$  progride inicialmente como uma camada fina uniforme, todavia, nas etapas posteriores da reação, os padrões de difração de raios x correspondem mais perto a uma mistura homogênea.

Os autores concluíram que os desvios da uniformidade espessura da camada de  $\text{U}_3\text{O}_7$  foram provavelmente devido a formação de uma camada dentro

de uma frente de oxidação que resulta em uma rápida taxa de difusão do oxigênio ao longo dos contornos de grãos<sup>(28)</sup>.

O volume de evidências apoia o mecanismo da camada fina. A detecção do  $U_3O_7$  na superfície das pastilhas sinterizadas ou pós que tem um grande tamanho de partícula<sup>(23,61)</sup>.

Trabalhos recentes<sup>(10,34,91)</sup>, não observaram a fase tetragonal nas etapas próximas da oxidação por causa dos desvios da simetria cúbica são somente rápidas e por causa da formação de uma camada fina superficial de material altamente oxidado resulta em um alto ganho de peso nas etapas das reações para grãos finos.

Trabalhos recentes usando espalhamento de elétrons SEM<sup>(36)</sup> permitiu a observação direta na formação do  $U_4O_9$  em combustíveis usados. Thomas e colaboradores<sup>(29,36)</sup> desta forma mostrou claro que a oxidação em ar seco em 175 a 195°C procede rapidamente ao longo dos contornos de grão seguida de uma nucleação intragranular, o qual procede pela formação de uma camada fina de  $U_4O_{9+y}$ .

Em vários casos, eles também tem observado a presença de uma frente de oxidação no combustível usado<sup>(106)</sup> parecido a esses observados no combustível do CANDU por Wasywich et al.<sup>(30)</sup>. De qualquer forma, a formação de uma fina camada, resiste a um gradiente de composição, foi consistente observado.

A oxidação no contorno de grão é muito mais limitado, ou não observados por todos, em amostras de  $UO_2$  não irradiados<sup>(49,106)</sup>. Ao contrário do caso dos pós de  $UO_2$  e combustíveis usados, a oxidação de pastilhas sinterizadas de  $UO_2$  não irradiadas, em geral não mostram uma cinética parabólica<sup>(28,36,38,107)</sup>.

Parece que a formação inicial de  $U_3O_7$  na superfície de pastilhas sinterizadas procede como uma camada uniforme o qual engrossa de acordo com a cinética parabólica<sup>(23)</sup>.

A forma da expressão cinética muda, de qualquer forma, a camada de  $U_3O_7$  leva a formação de uma "frente de oxidação" por causa de uma oxidação intragranular proceder, mais lenta que a oxidação ao longo dos contornos de grãos<sup>(28)</sup>. Isso seria notado que esse fenômeno é menos prevacente em combustíveis não irradiados do LWR, quando comparado com o combustível do CANDU<sup>(37,49,106)</sup>.

A quebra intragranular, causada por uma pequena redução no volume molar associado com a primeira etapa de oxidação (para  $U_3O_7/U_4O_9$ ) e possivelmente também micro ruptura intragranular ação dos contornos do  $U_3O_7$ , traz um rápido acesso do oxigênio no interior do combustível.

Isso pode predominar a expressão cinética pelo controle da taxa de entrada de oxigênio na amostra<sup>(36,38)</sup>, transporte do oxigênio pela difusão controlada através de uma camada limite de produtos que não quebram na reação de frente então levariam a uma cinética de oxidação linear.

Os fatores que afetam a taxa de oxidação no  $UO_2$  não irradiado usado como combustível foi revisto. Publicações de relevada importância em relação a estocagem a seco do combustível nuclear foi identificado, e áreas que requerem um maior estudo foi verificado. As características do estudo no efeito de vários parâmetros de oxidação do  $UO_2$  incluem:

- Temperatura: A predominância na reação de oxidação varia com a adsorção química ( menos que - 130°C) através da superfície de oxidação, (-130 a 100°C) para um volume de formação de  $U_3O_7/U_4O_9$ , (100 a 250°C) e nucleação e crescimento  $U_3O_8$  (>250°C)<sup>(31,32)</sup>.

- Mistura: Mistura (>40% RH) nessas condições levam a formação de uma fase adicional como o  $\text{UO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ . Existe em pequena quantidade, mas um efeito significativo da umidade relativa na taxa de oxidação de  $\text{UO}_2$  não irradiado. De qualquer forma o efeito da umidade relativa na taxa de oxidação de combustíveis usados não é claro e requer mais estudos<sup>(38,39)</sup>.
- Pressão parcial de Oxigênio: Abaixo de  $-13 \text{ kPa}$  a pressão de oxigênio tem uma maior influência na taxa de oxidação no pó de  $\text{UO}_2$ .<sup>(23)</sup>
- Estocagem: A estocagem ao ar resulta em uma lenta taxa de oxidação, valores maiores de  $t_p$  e formação do pó com relação O/M mais baixo. A razão de tal comportamento não são bem compreendidos mas talvez estão relacionados a formação de uma fina camada superficial de material oxidado<sup>(4)</sup>.
- Tamanho da partícula: O comportamento da oxidação do  $\text{UO}_2$  varia do pirofórico para pós extremamente finos, para cinética de difusão parabólica controlada, para cinética de nucleação e crescimento sigmoidal para pastilhas sinterizadas<sup>(35)</sup>.
- Tamanho de grão: Para  $\text{UO}_2$  não irradiado existe uma correlação negativa entre o tamanho do grão e a taxa de oxidação durante o período de indução. Comportamento parecido é observado para a taxa de formação do  $\text{U}_3\text{O}_8$  mas somente para tamanho de grão abaixo de  $5 \mu\text{m}$ , acima desse tamanho há a formação de uma quebra intragranular tornando a taxa determinante<sup>(57)</sup>.
- Densidade: O crescimento da densidade está associado com o decréscimo da reatividade em tempos de indução maiores especialmente para amostras menores que 95% TD (densidade teórica)<sup>(80)</sup>.



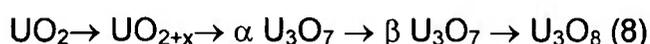
- Efeitos da orientação: Orientação de cristais parecem ter somente um efeito rápido na taxa de formação do  $U_3O_7/U_4O_9$ , mas o efeito é mais significativo para a crescimento do  $U_3O_8$ <sup>(82,83)</sup>.

É geralmente aceito que a taxa de formação do  $U_3O_7/U_4O_9$ , obedece uma cinética parabólica (difusão controlada), embora exista um desacordo de qualquer forma com mecanismos que envolvem difusão de oxigênio ao longo de uma gradiente de concentração no  $UO_{2+x}$  ou por meio de uma discreta camada de  $U_3O_7/U_4O_9$  na superfície. O ganho de peso nas experiências não pode distinguir entre dois mecanismos, mas o volume de evidências sustenta o mecanismo de uma fina camada.

A formação do  $U_3O_8$  é um processo de nucleação e crescimento, mas de qualquer forma, o esse processo não é bem conhecido e os fatores que afetam essa taxa (quebra, superfície rugosas), bem como a dependência da temperatura da nucleação requerem mais estudos para assegurar que os dados cinéticos em altas temperaturas (>200°C) são válidos para temperaturas relevantes na estocagem em ar seco de combustíveis nucleares usados (tipicamente <150°C).

Modelos cinéticos para combustíveis usados são mais complexos do que  $UO_2$  não irradiado por causa rápida oxidação do contorno de grão o qual leva a uma rápida formação de  $U_3O_7/U_4O_9$  resultante entre a primeira e segunda etapa de oxidação.

Modelos para descrever a oxidação do  $UO_2$  no defeito de elementos combustíveis são complexos mas houve vários sucessos. O mecanismo geral de oxidação do  $UO_2$  é bem conhecido e procede de acordo com o esquema da reação na equação:



Várias dúvidas persistem sobre um possível envolvimento de uma fase intermediária de  $U_3O_7$  com  $c/a$  aprox. 1.0155. Em contraste ao mecanismo do  $UO_2$  não irradiado, usado como combustível no LWR, oxida via uma fase intermediária que se parece com o  $U_4O_9$  mas tem composição próximo do  $UO_{2.4}$ . A estrutura das várias formas do  $U_3O_7$  e  $U_4O_{9+y}$  não tem ainda sido determinado com detalhes.

A análise crítica dos dados publicados na literatura tem produzido estimativas para a energia de ativação para a formação de  $U_3O_7/U_4O_9$  e pós não irradiados ( $96 \text{Kj mol}^{-1}$ ) e pastilhas sinterizadas ( $99 \text{Kj mol}^{-1}$ ).

Dados limitados para o uso de combustíveis sugeriram que isso tem uma energia de ativação de  $106 \text{Kj mol}^{-1}$  para a formação de  $U_3O_7/U_4O_9$ . A energia de ativação para a formação de  $U_3O_8$  do  $UO_2$  não irradiado não tem ainda sido adequadamente estudado.

Várias aproximações foram usadas para estimar a energia de ativação para a formação de  $U_3O_8$ , mas essas envolvem suposições sobre a taxa relativa de nucleação e crescimento do  $U_3O_8$  ou o uso em reações cinéticas sigmoidais. A melhor estimativa para a energia de ativação para a formação do  $U_3O_8$  abaixo de  $325^\circ\text{C}$  foi calculado como  $154 \text{Kj mol}^{-1}$ .

É importante notar que a energia de ativação para a formação do  $U_3O_8$  representa uma média para ambos os processos de crescimento e nucleação do  $U_3O_8$ . A taxa de formação do  $U_3O_7/U_4O_9$  está entre 2 e 50 vezes mais rápido no  $UO_2$  irradiado do que no  $UO_2$  não irradiado, por causa da rápida taxa de difusão do oxigênio ao longo dos contornos de grão formados.

### 3. ESTRUTURAS CRISTALINAS

#### 3.1. ESTRUTURA DO DIÓXIDO DE URÂNIO (UO<sub>2</sub>)

O dióxido de urânio tem estrutura cristalina do tipo C.F.C (cúbica de face centrada) tipo fluorita, grupo espacial Fm3m, sendo seu parâmetro de rede mais utilizado é  $5.4670 \pm 0.0001$  Angstroms<sup>(108,109)</sup>.

Essa célula do tipo MO<sub>2</sub> tem para cada metal oito primeiros vizinhos de átomos de oxigênio formando um octaedro. Os átomos de oxigênio estão rodeados por quatro átomos do metal formando um tetraedro. Quando o UO<sub>2</sub> é oxidado as posições intersticiais são ocupadas pelo excesso de oxigênio formando o UO<sub>2+x</sub>.

Com o aumento da concentração de oxigênio a célula unitária se contrai e isso se deve ao fato de que o íon U<sup>+5</sup> formado dessa oxidação ter um raio atômico menor que o U<sup>+4</sup>, causando uma diminuição do parâmetro de rede<sup>(110)</sup>.

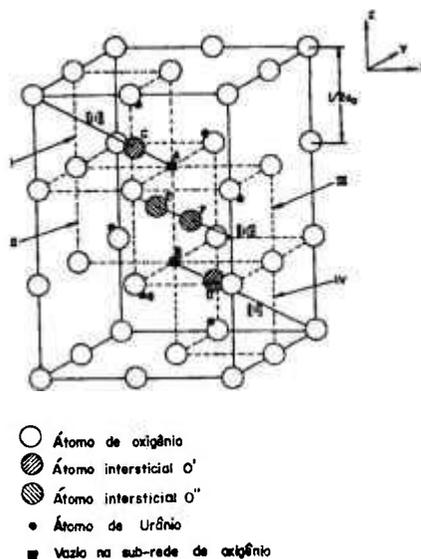


Figura 1: Estrutura do UO<sub>2</sub>

### 3.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO $U_4O_9$

A fase  $UO_{2+x}$  adquire uma composição  $UO_{2.25}$  formando uma nova fase  $U_4O_9$ , sendo que essa transformação envolve uma ordenação dos átomos de oxigênio intersticiais tendo também uma perda da entropia.

Por difração de neutrons no  $U_4O_9$ , mostraram que os átomos de oxigênio ocupam as mesmas posições na célula do  $UO_{2+x}$ . Esses resultados tanto por difração de neutrons e raios x, mostram que o  $U_4O_9$ , tem grupo espacial  $I43d$ , sendo o parâmetro de rede igual a 5.4425 Angstroms .

Esses óxidos de urânio que apresentam composição até  $UO_{2.25}$  apresentam estrutura cúbica, passando para tetragonal ( $U_3O_7$ ) e finalmente ortorrômbica ( $U_3O_8$ ), sendo que em relação ao parâmetro de rede ocorre a dependência de três fatores<sup>(6)</sup>:

- conteúdo de oxigênio
- composição de equilíbrio
- temperatura

O  $U_4O_9$  possui três diferentes formas cristalográficas que são:  $\alpha U_4O_9$  que apresenta-se estável até aproximadamente  $65^\circ C$ ,  $\beta U_4O_9$  que se transforma a aproximadamente  $600^\circ C$  numa fase desordenada  $\lambda U_4O_9$ , sendo que a faixa de homogeneidade da fase  $\alpha U_4O_{9-y}$  não é bem estabelecida. A temperatura ambiente, esta faixa de composição é muito estreita pois o valor de  $y$  não excede a 0.1.

Durante o processo de oxidação, o parâmetro de rede ( $a$ ) do  $UO_2$  diminui provocando uma contração da rede a medida que o valor  $O/U$  aumenta<sup>(111)</sup>. Estudos realizados, sobre a variação do parâmetro de rede em função da composição  $O/U$ , mostram uma variação linear, do  $UO_2$  até a composição  $U_4O_9$ .

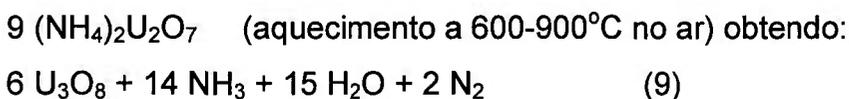
Assume-se que a estrutura do  $U_4O_9$ , é a mesma do  $UO_2$ , com um oxigênio adicional na posição  $(1/2, 1/2, 1/2)$ . Posteriormente, Belbeoch<sup>(112)</sup> e colaboradores mostraram que a estrutura do  $U_4O_9$  é mais complexa.

Trabalhos mais recentes<sup>(111)</sup>, mostram que essa variação é representada por duas linhas retas, uma característica da região  $UO_{2+x}$  e a outra caracterizando o  $U_4O_{9-y}$ , existindo uma região intermediária ainda indefinida. Quando ocorre uma oxidação por aumento da temperatura no  $UO_2$ , automaticamente isso provoca uma expansão da rede (expansão térmica).

Mesmo possuindo uma estrutura muito próxima do  $UO_2$ , o  $U_4O_9$  apresenta um parâmetro de rede menor devido a contração da rede provocada pelo excesso de ânions na estrutura. Sendo o parâmetro de rede inversamente proporcional ao ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) os picos de difração da fase  $U_4O_9$  surgiram acima das posições do  $UO_2$ .

### 3.3 ESTRUTURA DO $U_3O_8$

Esse composto pode ser obtido por meio da calcinação do DUA entre  $800^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$  segundo a reação:



Devido a variação da valência do urânio o  $U_3O_8$  possui a seguinte fórmula molecular,  $2 \text{UO}_3 \text{UO}_2$ , mostrando a existência de 2 átomos de urânio com a valência  $6+$  e 1 com valência  $4+$ .

O  $U_3O_8$  possui pelo menos 4 diferentes composições cristalográficas, sendo que a mais comumente encontrada é a  $\alpha\text{U}_3O_8$  que na temperatura ambiente é uma célula ortorrômbica com parâmetro de rede  $a_0 = 6,7165 \pm 0.0006$

Angstroms,  $b_0=11,9670 \pm 0,0004$  Angstroms,  $c_0=4,1486 \pm 0,0006$  Angstroms, tendo um grupo espacial  $C2mm^{(114)}$ .

Uma segunda forma é o  $\beta U_3O_8$  que apresenta uma estrutura ortorrômbica descrita por Hoekstra et al<sup>(113,114)</sup>, com parâmetro de rede  $a_0=7,070 \pm 0,002$  Angstroms,  $b_0=11,442 \pm 0,003$  Angstroms,  $c_0=8,302 \pm 0,002$  Angstroms e  $a_0=7,05 \pm 0,02$  Angstroms,  $b_0= 11.42 \pm 0.02$  Angstroms,  $c_0= 8,29 \pm 0,02$  Angstroms e tem a simetria com a fase  $U_3O_8$ . Nota-se também que essa fase apresenta freqüentemente uma contaminação da fase  $\alpha U_3O_8$ .

A terceira fase é a  $\lambda U_3O_8$  que pode ser obtida somente a altas pressões de oxigênio a uma temperatura de 200 a 300°C, possuindo provavelmente uma célula hexagonal com  $a_0 = 8.78$  Angstroms,  $c_0 = 9,18$  Angstroms.

Uma quarta fase é a  $U_3O_8$  hexagonal denominado por Siegel<sup>(61)</sup> e pseudo hexagonal por Herak (1969)<sup>(114)</sup>. A obtenção desta fase é por meio do aquecimento do  $U_3O_8$  a uma temperatura de aproximadamente 400°C. Segundo Siegel os parâmetros de rede são:  $a_0= 6,801 \pm 0,001$  Angstrom e  $c_0= 4,128 \pm 0.001$  Angstroms .

Por outro lado, Herak<sup>(114)</sup> estudou a transformação através da difração de neutrons e de raios x, discordou da estrutura proposta por Siegel<sup>(61)</sup>, propondo uma célula do tipo pseudo-hexagonal com parâmetros de rede:

$$A_0=4,126 \pm 0,003 \text{ Angstroms, } b_0= a_0 \cdot \sqrt{3} \text{ e } C_0= 6,822 \pm 0,004 \text{ Angstroms}$$

### 3.4 ESTRUTURA CRISTALINA DO $U_3O_7$

Fazendo uma oxidação do  $UO_2$  em temperaturas inferiores a 200°C, tem-se a formação de fases metaestáveis, tetragonais na faixa de composição  $UO_{2,3}$  até  $UO_{2,4}$ . Embora várias fases tetragonais tenham sido determinadas e classificadas em grupos, a relação entre essas fases e grupos ainda não é

reconhecida particularmente havendo discordâncias com relação as razões O/U e  $a/c$  (  $a$  e  $c$  são os parâmetros de rede da fase tetragonal).

A fase  $\alpha\text{U}_3\text{O}_7$  é obtida oxidando o  $\text{UO}_2$  em temperaturas inferiores a  $135^\circ\text{C}$ , sendo que a razão O/U é menor que 1. Essa fase  $\alpha\text{U}_3\text{O}_7$  é transformada em  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$  acima de  $180^\circ\text{C}$ , sendo essa conversão completa quando temos  $\text{O/U} = 2.33$  e  $c/a = 1.033$  com  $c = 5.556$  Angstroms. Em maiores temperaturas ( $>350^\circ\text{C}$ ) uma terceira fase  $\gamma\text{U}_3\text{O}_7$  foi determinada com  $c/a = 1.017$  a  $350^\circ\text{C}$  e  $c/a = 1.010$  a  $650^\circ\text{C}$ .

#### 4. PRODUÇÃO DO $UO_2$

Devido a sua grande importância na sua utilização como combustível nuclear, o dióxido de urânio  $UO_2$  recebe uma grande atenção sendo um dos compostos de urânio mais estudados, pois a quantidade de impurezas e a relação O/U estão relacionadas com o processo de fabricação<sup>(115)</sup>.

Desta maneira, é importantíssimo se fazer um controle rigoroso de todas as etapas de fabricação para garantir as propriedades desejadas do produto final, sendo desta forma, necessária uma análise rigorosa das propriedades físicas e químicas da matéria prima para que se possa obter um produto final com um alto grau de qualidade e confiabilidade.

A matéria prima utilizado na produção de  $UO_2$  pode ser o DUA (Diuranato de Amônio Uranilo)  $-(NH_4)_2U_2O_7$  ou TCAU (Tricarbonato de Amônio Uranilo)  $-(NH_4)_2UO_2(CO_3)_3$ .

##### 4.1 OBTENÇÃO DO $UO_2$ A PARTIR DO DUA

Ao calcinarmos o DUA  $-(NH_4)_2U_2O_7$ , obtemos a seguinte reação:

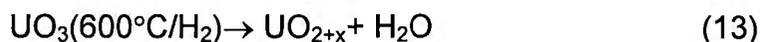
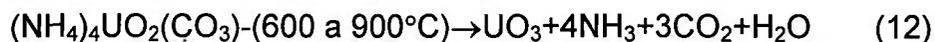


Obtêm-se  $U_3O_8$  na fase  $\alpha$  com a estrutura cristalina ortorrômbica, sendo que a amônia, água e nitrogênio são liberados na forma de gás. Esse  $U_3O_8$  formado recebe um tratamento térmico em atmosfera redutora ( $H_2$ ) e água (vapor), durante 30 minutos a temperatura de aproximadamente  $600^\circ C$ , obtendo-se o dióxido de urânio seguindo a reação:



## 4.2 OBTENÇÃO DO UO<sub>2</sub> A PARTIR DE TCAU

Da mesma forma que o DUA, faz-se a calcinação do TCAU, obtendo dessa calcinação o composto UO<sub>3</sub> e faz-se na seqüência o processo de redução com H<sub>2</sub> como mostram as reações a seguir<sup>(115)</sup>.



A passagem do vapor de água durante o processo é com o objetivo de se remover todo o fluoreto contaminante e esse processo é denominado pirohidrólise.

Esses pós de UO<sub>2+x</sub> obtidos tanto partindo de DUA como de TCAU, sofrem um processo de passivação antes de serem utilizados na atmosfera objetivando adquirir uma relação O/U de 2,1 a 2.17, sendo que esse processo de passivação é realizada com passagem de ar comprimido por cerca de 3 horas pelo pó.

## 5. TÉCNICAS DE ANÁLISE

### 5.1 MÉTODO VOLTAMÉTRICO:

O método voltamétrico baseia-se na dissolução do pó ou da pastilha de  $UO_2$  em meio não oxidante, fazendo inicialmente a determinação do urânio hexavalente ( $UO_2^{+2}$ ) presente nesta amostra, e com uma outra parte dessa solução inicial, oxida-se todo o urânio e faz-se a determinação do urânio total (U total).

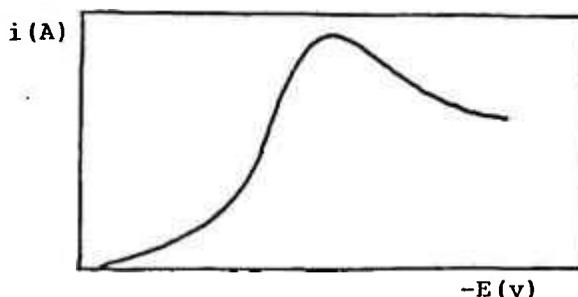
Calcula-se o urânio tetravalente pela diferença entre os teores de urânio total e o hexavalente inicialmente determinado. Tendo esses resultados, calcula-se a razão O/U aplicando a fórmula: <sup>(116,117,118,119)</sup>

$$O/U = [ 3U(VI) (\%) + 2U(IV) (\%) / U_t ] (\%) \quad (14)$$

#### 5.1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA TÉCNICA

Voltametria é um termo geral aplicado ao estudo das relações corrente potencial quando se aplica um potencial a um eletrodo de trabalho.<sup>(5,6,11)</sup> Na voltametria com varredura linear de potencial, tem-se o registro de curvas corrente-potencial quando o potencial aplicado varia linearmente com o tempo.

São obtidas curvas como mostra a figura 2 abaixo:



**Figura 2 : Curva corrente –potencial em voltametria com varredura linear de potencial.**

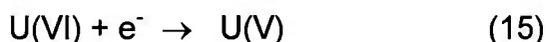
Quando se aplica um potencial variando com o tempo, começa a fluir uma corrente assim que o potencial de redução da espécie eletroativa é alcançado.

Tendo esse processo de redução, o fluxo de corrente aumenta conforme o potencial se torna mais negativo em resposta a um aumento da concentração na superfície do eletrodo de trabalho provocado pela eletrólise.

Na voltametria a superfície do eletrodo não é renovada e a corrente aumenta até um máximo e então cai, configurando assim uma curva que representa um pico.

Esta curva está relacionada a um processo de redução de urânio hexavalente a urânio tetravalente. <sup>(117,118,121)</sup>

Este mecanismo do eletrodo em meio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode ser descrito como:



A razão para a formação do pico é que a velocidade da reação aumenta conforme aumenta o potencial através da região onde ocorre a reação eletroquímica, mas sendo a solução não agitada a região na vizinhança do eletrodo vai ficando deficiente em substância eletro-ativa.

O potencial de pico (E<sub>p</sub>) é alcançado quando o aumento na velocidade de reação é contrabalançado pelo efeito da deficiência de substância eletroativa e nesse instante atinge-se a corrente de pico (I<sub>p</sub>). Sabe-se que essa corrente de pico é diretamente proporcional a concentração das espécies eletro-ativas (redutíveis ou oxidáveis) o que é mais importante nos processos analíticos.

Além da concentração, fatores como gradiente de difusão, velocidade de varredura, número de elétrons envolvidos na transferência de carga, a área do

eletrodo, estão diretamente ligados com a intensidade da corrente de pico ( $I_p$ ). Para finalidades analíticas podem usar equações simplificadas que forneçam valores para a  $i_p$ .

As equações de Frankenthal e Shain <sup>(119,120)</sup>, apresentam-se como:

$$I_p = 881 \cdot n^{3/2} \cdot A D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \cdot \psi \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (17)$$

onde:

$I_p$  = intensidade de corrente (A)

$A$  = área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

$C$  = concentração ( $\text{ML}^{-1}$ )

$D$  = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )

$v$  = velocidade de varredura de potencial ( $\text{V s}^{-1}$ )

$n$  = número de elétrons que participam da reação

O parâmetro  $\psi$  inclui condições para a difusão esférica e prevê mudanças para valores diferentes de  $r_0$  e  $v$ :

$$\psi = r_0^{-1} (D/nv)^{1/2} \quad (18)$$

onde:

$r_0$  = raio do eletrodo (cm)

### 5.1.2 INTERFERENTES E LIMITAÇÕES ANALÍTICAS NA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO

A determinação de urânio em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  não é possível na presença de matéria orgânica e na presença de  $\text{Fe}^{+3}$ . Esses interferentes são facilmente eliminados utilizando o processo de mineralização da amostra até fumos brancos e o segundo por redução a  $\text{Fe}^{+2}$  pela adição de hidroxilamina à amostra e aquecimento.<sup>(117,118,119)</sup> Outros elementos mais comuns que interferem nesta análise são  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Mo}^{+6}$ .

Em relação ao cobre e ao cádmio encontra-se uma relação de 14 ppm e 35 ppm . Para o molibdênio que possui um potencial  $E_p = -0.18\text{v}$  (próximo ao do urânio), deve estar ausente.

Outro elemento que também pode interferir é o Vanádio que provoca uma interferência sobre a onda do urânio, apresentando uma onda adicional Na presença de Vanádio a concentração de urânio perde a proporcionalidade em relação a corrente de pico, provocando erro nessa determinação.

É bom salientar que, para realização deste trabalho, inicialmente tomou-se o cuidado de se fazer uma análise química por Espectrografia para a determinação desses interferentes nas amostras de  $\text{UO}_2$ , e verificou-se que o material de partida TCAU utilizado neste trabalho encontravam-se isento desses possíveis interferentes, e por outro lado o DUA também utilizado neste trabalho, continha quantidades de impurezas acima do aceitável, ocorrendo assim alterações nos resultados obtidos por voltametria.

No que diz respeito a limitação desse método é que durante a determinação analítica não se leva em consideração a presença de  $\text{U}^{+5}$  na amostra<sup>(4)</sup>.

Trabalhos de pesquisa onde se realizou um tratamento estatístico dos resultados obtidos, visando ver o comportamento do método no que se refere a precisão e exatidão do método por meio do cálculo do desvio padrão relativo para um grupo de análises, onde se fez a determinação estequiométrica, razão O/U, indicaram que o método é preciso, na ordem de 10%.

Porém, não foi encontrado em referências estudos relacionados a exatidão do método, provavelmente devido a dificuldade de se encontrar padrões de urânio onde exista apenas a presença de urânio hexavalente ou apenas tetravalente ou até mesmo  $\text{U}^{+5}$  o que teoricamente seria mais difícil devido a sua facilidade de oxidação a  $\text{U}^{+6}$ .

Sabe-se que normalmente tem-se nos compostos de urânio não estequiométricos uma mistura de urânio com diferentes valências ( $U^{+4}$ ,  $U^{+5}$ ,  $U^{+6}$ ) o que torna difícil um estudo da exatidão do método.

Devido a facilidade de oxidação de  $U^{+5}$  a  $U^{+6}$ , sabe-se também que o método Voltamétrico não considera a presença de  $U^{+5}$  <sup>(4)</sup> que acaba gerando um outro ponto de discussão, pois nota-se que quando comparamos os resultados de razão estequiométrica com a técnica gravimétrica, percebemos uma sensível variação nos resultados obtidos o que será visto com maior ênfase durante a parte experimental deste trabalho.

## 6. TÉCNICA GRAVIMÉTRICA

O princípio da técnica gravimétrica consiste na determinação da massa quando o óxido de urânio não estequiométrico se torna estequiométrico. A variação da massa corresponde então à perda ou ganho de oxigênio. Lyon desenvolveu um método semelhante, no qual o combustível óxido é oxidado e reduzido ao estado  $O/Me = 2.00$  <sup>(4)</sup>.

A diferença de massa do estado inicial e final é uma medida do desvio estequiométrico do estado ideal  $O/Me = 2.00$ . Esta técnica apresenta uma precisão da ordem de 0.008. A grande dificuldade neste processo é o ajuste da atmosfera na etapa de redução. Para uma temperatura de redução de 900 °C assume-se que a energia livre do oxigênio seja igual a - 100 cal/mol <sup>(4,123)</sup>.

Existe a necessidade da preparação e pesagem das amostras numa atmosfera livre de oxigênio e com uma quantidade mínima de água.

A quantidade de impurezas da amostra também deve ser previamente conhecida, porque a técnica Gravimétrica postula que somente o óxido de urânio será oxidado ou reduzido durante o processo. Impurezas metálicas como Fe, Cr, Cu, etc. em alta concentração (>1000 ppm), podem ser oxidadas provocando um decréscimo irreal no valor da razão  $O/Me$ .

Fenômeno semelhante é observado quando a umidade na atmosfera durante a etapa de pesagem das amostras, atinge após o processo de oxidação redução um valor superior a 1000 ppm. Portanto, a técnica Gravimétrica exige requisitos importantes, tais como:

A pesagem das amostras após o processo de oxidação redução deve ser realizada numa atmosfera com ausência de oxigênio e com uma quantidade de água tão baixa quanto possível (<20% umidade relativa ).

Na análise de fases e controle de qualidade, essa técnica possui ampla aplicação dentro da física no estudo de transições ordem e desordem e no estudo de imperfeições em cristais (falhas de empilhamento, tensões elásticas, tamanho de partículas)<sup>(124,125)</sup>.

Em altas temperaturas, ela possui a vantagem de poder acompanhar as transformações de fases, dinamicamente, permitindo a obtenção da dependência da intensidade em função da concentração a ser determinada.

Obtendo valores de massa final e inicial, aplica-se esses valores na expressão abaixo e tem-se valores da razão O/U.<sup>(2,4,123)</sup>

$$O/U = (m_i/m_f) \times 17.5417 - 14.8750 \quad (19)$$

onde:

O/U = razão estequiométrica

$m_i$  = massa inicial (g)

$m_f$  = massa final (g)

## 7. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Difractometria de Raios X é extremamente importante, principalmente devido a sua aplicação na análise de fases, controle da qualidade de processo, textura e tensões residuais. Também tem uma ampla aplicação dentro da física, no estudo de transições ordem-desordem e no estudo de imperfeições em cristais

(falhas de empilhamento, tensões elásticas, tamanho de partículas), determinações de estruturas cristalinas<sup>(124,125,126)</sup>.

Uma das grandes vantagens dessa técnica é que pode-se acompanhar as transformações de fases (em sólidos) dinamicamente em altas temperaturas, permitindo a obtenção da dependência da intensidade em função da concentração a ser determinada.

## 7.1 DIFRATOMETRIA DE PÓ

Quando incide-se um feixe monocromático de raios X atingindo uma amostra policristalina, ele é espalhado coerentemente pelos elétrons dos átomos da estrutura.

O feixe difratado só é produzido por tal espalhamento quando certas condições geométricas são satisfeitas<sup>(127)</sup>(espalhamento coerente), isto é, é necessário que muitos grãos orientados ao acaso, apresentem uma série particular de planos cristalográficos (hkl) espaçados de  $d_{hkl}$  formando um ângulo apropriado  $\theta$  (ângulo de Bragg) com o feixe incidente. Esta reflexão coerente ocorre na direção do detetor, fazendo um ângulo  $2\theta$  com o feixe incidente.

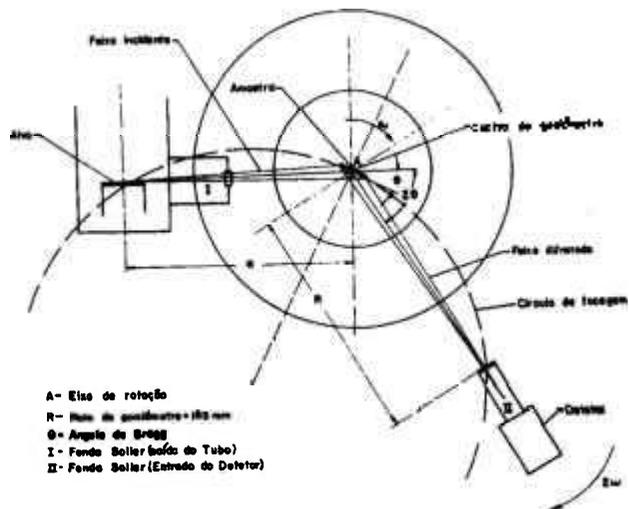


Figura 3: Diagrama esquemático do goniômetro.

## 7.2 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE BRAGG

Cada feixe difratado formará um ângulo  $\theta_{hkl}$ , com a família de planos (hkl), o qual será a solução da equação de Bragg<sup>(127)</sup>, equação 19

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (20)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar e  $n$  é um número inteiro (geralmente igual a 1).

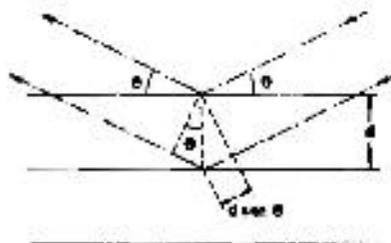


Figura 4: Dedução da equação de Bragg.

As possíveis direções de espalhamento, podem ser obtidas combinando a equação com a equação interplanar, adequada à estrutura do cristal que está sendo analisado<sup>(127)</sup>. Para as estruturas de alta simetria elas são:

- cúbica  $\text{sen}^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2}$  , onde  $a=b=c$  (21)

- tetragonal  $\text{sen}^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2)}{4a^2} + \frac{l^2}{c^2}$  , onde  $a=b \neq c$  (22)

- ortorrômbica  $\text{sen}^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2 (h^2)}{4a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$  , onde  $a \neq b \neq c$ .....(23)

Os valores (a,b,c) são os parâmetros de rede do cristal, (hkl) são os índices de Miller e representam famílias de planos cristalográficos paralelos e equidistantes<sup>(126,127)</sup>.

A intensidade é alterada por qualquer mudança nas posições dos átomos da rede. O estabelecimento de uma relação associando as posições atômicas com intensidade é um problema complexo, pois envolve muitas variáveis.

Para a difratometria de pó, existem as que afetam a intensidade relativa do feixe difratado são:

- fator de Lorentz
- fator de polarização
- fator de estrutura ( $F_{hkl}$ )
- fator de multiplicidade ( $M_{hkl}$ )
- fator temperatura.
- volume da célula unitária
- coeficiente de absorção



A equação da intensidade integrada relativa, das reflexões, fornece a área relativa sob a curva da intensidade pela posição ( $2\theta$ ) do pico. Para uma amostra poli cristalina ela é representada por:

$$I_{hkl} = K |F_{hkl}|^2 m_{hkl} LP_{hkl} \frac{e^{-2M}}{2\mu} \quad (24)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear do material estudado,  $K$  é uma constante relacionada com parâmetros eletrônicos,  $M$  é o fator de temperatura e  $LP_{hkl}$  são os fatores de Lorentz e polarização ( ambos relacionados com a posição  $\theta$  do pico).

O fator de estrutura  $F_{hkl}$  descreve a eficiência de espalhamento dos átomos do material, numa dada direção ( $hkl$ ). Ele expressa a amplitude e fase da onda resultante e é representado por:

$$F_{hkl} = \sum_1^n .f_n .(2\pi i (hx_n + ky_n + 1z_n)) \quad (25)$$

onde  $n$  é o número total de átomos,  $f_n$  é o fator de espalhamento atômico do  $n$ -ésimo átomo e  $(x_n, y_n, z_n)$  são as coordenadas cartesianas com valores semi - inteiros ( $0 \leq x_n, y_n, z_n \leq 1$ ).

Na estrutura do  $UO_2$  (CFC), a célula cúbica contém quatro átomos de urânio e oito átomos de oxigênio, nas seguintes posições:

	0 , 0 , 0		1/4, 1/4, 1/4		3/4, 3/4, 3/4
	1/2, 1/2, 0		3/4, 3/4, 1/4		1/4, 1/4, 3/4
urânio	1/2, 0, 1/2 ,	oxigênio	3/4, 1/4, 3/4	e	1/4, 3/4, 1/4
	0, 1/2, 1/2		1/4, 3/4, 3/4		3/4, 1/4, 1/4

Calculando o seu fator de estrutura tem-se os seguintes resultados:

se  $h+k+l = 4n$

$$F^2_{hkl} = 16 (f_U + 2f_0),$$

para (hkl) pares:

se  $h+k+l = 2(2n+1)$

$$F^2_{hkl} = 16 (f_U - 2f_0),$$

para (hkl) ímpares:

$$F^2_{hkl} = 16 f_U^2,$$

para (hkl) mistos:

$$F^2_{hkl} = 0.$$

## 8. MÉTODO DE RIETVELD

A análise estrutural, quantitativa e qualitativa de materiais cerâmicas e metálicos, vem sendo amplamente desenvolvida, utilizando métodos específicos tais como: análise por métodos químicos, Microscopia, Fluorescência de raios X, Difração de raios X e Difração de neutrôns, pois esses materiais tem suas propriedades definidas pela sua composição química e micro estrutura que apresentam<sup>(128)</sup>.

A caracterização da estrutura cristalina no que se refere a densidade e distribuição atômica além da dimensão da célula unitária, contribui para o controle do seu processo de fabricação.

Sendo a difração de raios x um dos métodos bastante utilizado na caracterização de materiais<sup>(127)</sup>, isso implica em poder se fazer a análise quantitativa e qualitativa de fases, como também determinar a cristalinidade do material, parâmetros da rede cristalina, além de estudos mais específicos como tensão residual e textura.

O padrão de difração de uma amostra cristalina revela detalhes da estrutura do material pela análise de três tipos principais de informação que contém<sup>(129)</sup>:

- a) a posição angular das linhas de difração, que depende da geometria da rede cristalina, indicando o tamanho e forma da célula unitária;
- b) intensidade das linhas de difração, que depende do tipo de átomos, arranjo destes na rede cristalina e orientação das partículas;
- c) forma das linhas de difração, dependentes do alargamento instrumental, dimensão das partículas e deformação.

Além de informações estruturais, é possível obter informações quantitativas da composição de um material multifásico, a partir da análise das áreas das intensidades integradas dos picos de difração. A análise quantitativa de fases<sup>(130)</sup> é baseada na premissa que cada material na amostra tem um padrão de difração

única e que a intensidade dos picos no padrão varia diretamente com a concentração.

A análise quantitativa de fases começou a ser desenvolvida em 1925 quando se determinou quantitativamente a porcentagem de mulita em cerâmica refratária.

O desenvolvimento de um difratômetro com contador Geiger em 1945, possibilitou maior desenvolvimento na área experimental, e em 1948 Klug e Alexander<sup>(126)</sup>, publicaram uma teoria para os efeitos de absorção nas intensidades de difração de um pó compactado.

A técnica tomou-se uma ferramenta analítica importante nas últimas décadas, quando o controle de qualidade industrial e a pesquisa de materiais avançou significativamente. Além disso, foram desenvolvidos difratômetros de pó automáticos que permitem a obtenção de dados para análise com rapidez e eficiência.

A automatização destes equipamentos começou em 1970, sendo implantado definitivamente em 1980<sup>(128)</sup>. A determinação da concentração da fase cúbica/tetragonal/monoclínica em óxidos de zircônia para aplicação em eletrólitos sólidos, estudo da austenita em aços maraging, concentração de carbono livre em carbetos de boro, fases da alumina, carbetos de silício, óxido de silício e supercondutores; são tidos como alguns exemplos de aplicação.

A partir das informações contidas no padrão de difração, foram desenvolvidos vários métodos de análise quantitativa de fases<sup>(130)</sup>, tais como: método do parâmetro de rede, método de difração por absorção, método do padrão externo, método do padrão interno, método da relação de intensidades e método da comparação direta.

A eficiência destes métodos depende da obtenção de intensidades de reflexão precisas e da utilização de padrões para construção de curvas de calibração.

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos.

A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas, provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios x.

O método de Rietveld é baseado na aproximação do padrão de difração total evitando o problema de superposição de picos, que ocorre freqüentemente nos métodos conhecidos de análise quantitativa.

A obtenção de perfis de difração teóricos e a aplicação de métodos numéricos para sua análise, levou ao desenvolvimento de métodos de refinamento computacionais dos padrões de difração de raios x.

## 8.1 BASES TEÓRICAS DO MÉTODO DE RIETVELD

A base do modelo de Rietveld é a equação para o cálculo das intensidades, aplicada a cada ponto do padrão de difração<sup>(128,129)</sup>.

$$y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r + y_{bi} \quad (26)$$

onde:

S = fator de escala

K = representa os índices de Miller

L = contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade

$\phi$  = é a função do perfil de reflexão

$P_k$  = representa a função para correção do efeito de orientação preferencial

A = correção para absorção

$S_r$  = representa a função para correção do efeito de rugosidade superficial

$F_k$  = é o fator de estrutura da k-ésima reflexão de Bragg

$y_{bi}$  = é a intensidade da R.F. no i-ésimo passo

O padrão de difração a ser refinado pelo método de Rietveld é registrado de forma digitalizada. Os valores das intensidades numéricas,  $y_i$ , são registradas por um detetor acoplado ao difratômetro, uma a uma de acordo com o incremento (passos),  $i$ , escolhido para o padrão.

A largura da passo deve estar entre  $0.01^\circ$  a  $0.05^\circ$ , para que o arquivo de dados obtido tenha um número de contagens adequado para a aplicação do método.

A aproximação entre os perfis calculado e observado é feita pelo método de mínimos quadrados .

A quantidade minimizada é o resíduo R:

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (27)$$

onde:

$$w_i = 1/y_i$$

$y_{io}$  = intensidade observada no i-ésimo passo

$y_{ic}$  = intensidade calculada no i-ésimo passo

A minimização por mínimos quadrados envolve um conjunto de equações que contém as derivadas das intensidades calculadas,  $y_i$ , em relação aos parâmetros ajustáveis.

As equações são resolvidas por inversão de matriz com elementos  $M_{JK}^{(128,135)}$  dados por:

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[ (y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial t_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (28)$$

Os procedimentos de aproximação por mínimos quadrados levam a criação e inversão de uma matriz  $m \times m$ , onde  $m$  é o número de parâmetros refinados. A função residual não é uma função linear, a solução deve ser encontrada através de um procedimento iterativo que considere as modificações infinitesimais,  $\Delta x_k$ :

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \partial S_y / \partial x_k \quad (29)$$

As modificações são aplicadas aos parâmetros iniciais, aproximando o modelo a cada ciclo do refinamento. O modelo inicial deve ser o mais próximo possível da realidade devido a relação não linear entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades.

### 8.1.1 FATOR DE ESTRUTURA

As intensidades dos feixes difratados depende dos tipos de átomos que constituem o cristal e do seu arranjo na célula unitária. O espalhamento causado pelos elétrons da célula unitária resulta em uma função de interferência complexa, sendo a amplitude total do feixe espalhado é a soma das contribuições de todos os elétrons, ou seja é proporcional a  $Z$  (número atômico).

Estes valores de espalhamentos são a amplitude normalizada do número de elétrons envolvidos para o ângulo  $\theta = 0$ , e são os fatores de espalhamento atômico.

Para os feixes espalhados na direção de incidência  $\theta = 0$ , os raios estão em fase e a amplitude é somada. Quando o ângulo  $\theta$  é diferente de zero as trajetórias dos raios espalhados são diferentes resultando em uma interferência.

A medida desta diferença de fase é contida em um fator exponencial que define a mudança de amplitude em função das posições dos átomos. A combinação deste fator de fase e o do fator de espalhamento atômico resulta o fator de estrutura<sup>(108)</sup>.

O fator de estrutura é dado por:

$$F_k = \sum N_j f_j \exp [ 2\pi i (hx_j + ky_i + lz_k) \exp [- M_j] \quad (30)$$

onde:

$h, k, l$  são os índices de Miller

$x_i, y_i$  e  $z_k$  são os parâmetros de posição do  $j$ -ésimo átomo na célula unitária

$$M_j = 8\pi u_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2$$

onde :

$u_s^2$  = desvio médio quadrático do deslocamento térmico do  $j$ -ésimo átomo paralelo ao vetor de difração.

$N_j$  = é o multiplicador da posição de ocupação para a posição do  $j$ -ésimo átomo.

### 8.1.2 INTENSIDADE DA RADIAÇÃO DE FUNDO (RF)

O modelamento de uma função para a radiação de fundo (R.F). deve considerar a contribuição de componentes amorfos e do espalhamento por difusão térmica (TDS). A função que aplicada é um polinômio de 5ª ordem:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (31)$$

onde:

$B_m$ , coeficientes do polinômio são parâmetros ajustáveis e BKPOS é a origem do polinômio.

### 8.1.3 FATOR DE LORENTZ

O fator de Lorentz é devido a divergência do feixe de raios X incidente e a monocromatização parcial. Estas características podem favorecer a reflexão de um determinado plano.

Para um difratômetro de pó<sup>(126)</sup>:

$$L = 1 / \sin 2\theta \sin \theta = \operatorname{cosec} 2\theta \operatorname{cosec} \theta \quad (32)$$

#### 8.1.4 FATOR DE POLARIZAÇÃO

Os raios X característicos ao serem difratados, apresentam certa quantidade de polarização, que depende do ângulo de Bragg:

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (33)$$

Combinando os dois efeitos:

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \quad (34)$$

#### 8.1.5 FATOR DE ESCALA

O fator de escala é o parâmetro que ajusta a altura dos picos entre os padrões observado e calculado, definindo as intensidades das reflexões para cada fase contida na amostra<sup>(128)</sup>. A definição de um modelo estrutural adequado para cada fase é o primeiro requisito para a análise quantitativa das fases presentes. A fração em peso de cada fase é obtida a partir da relação :

$$W_p = S_p (ZMV)_p / \sum_i [ S_i (ZMV)_i ] \quad (35)$$

onde :

$W_p$  = fração em peso da fase P

S = fator de escala

Z = número de unidades de fórmula por célula unitária

M = massa da unidade de fórmula

V = volume da célula unitária

### 8.1.6 ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL

A orientação preferencial ocorre quando os cristalitos presentes em uma amostra tendem a estar orientados mais em uma direção (ou conjunto de direções) do que em outras. O efeito da orientação preferencial é a distorção nas intensidades das reflexões<sup>(128,132)</sup>.

A correção deste efeito é possível pelo modelamento matemático de funções de orientação preferencial,  $P_k$ . As primeiras funções aplicadas foram:

$$P_k = \exp(-G_1 \alpha_k^2) \quad (36)$$

$$P_k = (G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha_k^2)) \quad (37)$$

onde  $G_1$ , e  $G_2$  são parâmetros refináveis e  $\alpha_k$  é o ângulo de orientação.

Mais recentemente, foi desenvolvida a função March-Dollase (1986)<sup>(132)</sup>, que comprovou melhor aproximação para este efeito. A função foi incorporada as versões atuais do programa de Rietveld :

$$P_k = (G_1^2 \cos^2 \alpha + (1/G_1) \sin^2 \alpha)^{-3/2} \quad (38)$$

onde  $\alpha$  é o ângulo entre o vetor da direção hkl e o vetor de orientação preferencial.

### 8.1.7 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

O efeito da rugosidade de superfície é um efeito de absorção específico que reduz a intensidade mais em ângulos baixos do que em ângulos altos, levando a parâmetros térmicos negativos.

A introdução de um modelo para rugosidade de superfície pode melhorar os parâmetros térmicos obtidos a partir de dados de raios X. Estabeleceu-se uma

maneira de incorporar a correção no refinamento por Rietveld, ignorando os dados abaixo de 30° e utilizando um termo de correção linear para os dados acima de 30°.

Pitschke & Herrmann (1993)<sup>(133)</sup>, fizeram uma análise teórica dos tamanhos e formas de partículas esperados e da dependência da granulidade com a absorção:

$$S_r = P_o + c [ (\tau / \text{sen}\theta) - (\tau / \text{sen}\theta)^2 ] \quad (39)$$

onde  $P_o$ ,  $c$  e  $\tau$  são parâmetros refináveis.

#### 8.1.8 AJUSTE DO PERFIL DE PADRÕES DE DIFRAÇÃO

As informações mais importantes contidas em um padrão de difração são as alturas dos picos de reflexão, posições dos picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada. A área integrada é proporcional as intensidades de Bragg,  $I_k$ , onde  $K$  se refere aos índices de Miller,  $h, k, l$ .

$I_k$  é proporcional ao valor do quadrado absoluto do fator de estrutura  $|F_k|^2$ .

Portanto, uma etapa fundamental no refinamento pelo método de Rietveld é o ajuste do perfil de reflexão.

Um padrão de difração de um material cristalino pode ser visto como uma série de perfis de reflexão individuais, cada qual com uma altura, posição de pico e largura.

Cada reflexão tem uma área integrada que é proporcional a Intensidade de Bragg,  $I_k$  onde  $K$  se refere aos índices de Miller  $h, k, l$ ,  $I_k$  é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura. O método de Rietveld trata estas reflexões pela aproximação do padrão total.

Os picos de Bragg de um padrão de difração são as intensidades integradas definidas pela função do perfil. As intensidades são determinadas pelas posições atômicas e outros fatores estruturais. Os fatores que afetam diretamente as intensidades são as características inerentes à amostra, como absorção, extinção e orientação preferencial.

A forma do pico de difração de raios x depende da geometria da coleta de dados e do tipo de amostra, pois é afetada por efeitos instrumentais e da amostra.

Os perfis dos picos são determinados pela distribuição e tamanho de cristalito, distorções na estrutura cristalina e da distribuição espectral da radiação incidente

A função do perfil de reflexão,  $\phi$  inclui os efeitos das características instrumentais e das características da amostra que causa aberrações como : absorção (transparência), deslocamento da amostra e alargamento dos perfis de reflexão devido a tamanho de cristalitos e micro deformação<sup>(128,134)</sup>.

Klug e Alexander (1974)<sup>(126)</sup> identificaram seis fatores instrumentais, de um difratômetro de raios X típico, que alteram os picos de difração de Bragg:

- 1) geometria da fonte de raios X
- 2) deslocamento da amostra
- 3) divergência axial do feixe de raios X
- 4) transparência da amostra
- 5) efeitos da fenda de recepção
- 6) desalinhamento do difratômetro

Um dos interesses do método de Rietveld é obter valores para os parâmetros atômicos, como posições, ocupações e parâmetros térmicos. A obtenção destes parâmetros depende das medidas de intensidade integrada, que por sua vez depende da qualidade do ajuste da PSF às linhas de difração medidas.

A equação para o cálculo das intensidades em cada ponto do padrão de difração,  $Y_{ic}$ , pode ser escrita :

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum G_{ik} I_{ik} \quad (40)$$

onde  $Y_{ib}$  é a intensidade da R.F.,  $G_{ik}$  é a função do perfil ,  $I_{ik}$  é a intensidade de Bragg, e  $k_1, k_2$  são as reflexões que contribuem para a intensidade no ponto  $i$ .

Devido a combinação dos efeitos instrumentais e da amostra, as formas dos picos de Bragg nos padrões de difração de raios X desvia das características de funções gaussianas . A definição dos perfis deve ser feita por funções mais complexas. Young e Wiles (1982)<sup>(135)</sup>, analisaram vários resultados de funções Gaussianas, Lorentzianas, e combinações de Gaussianas e Lorentzianas.

As funções que apresentaram melhores resultados foram as combinadas Gaussianas e Lorentzianas , que são a pseudo-Voight e Pearson VII. A função Gaussiana isolada foi a que menos se adaptou aos perfis.

A função pseudo- Voight é a mais recomendada, pois além de ser fácil de calcular, fornece o grau de caráter gaussiano e lorentziano pelo refinamento da constante  $\epsilon$ , e em se tratando de fazer o refinamento do parâmetro de rede também é a função que mais se adapta<sup>(135)</sup>.

Essa função pode ser descrita como:

$$\eta L + (1-\eta)G \quad \text{pseudo- Voight} \quad (41)$$

O parâmetro  $\eta$ , pode ser refinado como função linear de  $2\theta$  através das variáveis refináveis  $NA$  e  $NB$  .:

$$\eta = \eta_A + \eta_B(2\theta) \quad (42)$$

Efeitos relacionados à amostra, como alargamento por tamanho de partículas podem ser descritos pela função de Lorentz e as contribuições instrumentais pela função de Gauss. Entretanto, a função Voight, por ser relativamente complexa foi substituída pela função pseudo-Voight.

A função pseudo-Voight foi parametrizada e tornou-se equivalente a função Voight, permitindo o refinamento separado das meias larguras para as componentes gaussiana e lorentziana.

As dependências angulares das contribuições Gaussiana e Lorentziana podem ser modeladas separadamente, tomando possível a extração de informações sobre o tamanho de partículas.

As larguras dos picos são modeladas no refinamento como função da  $\tan\theta$  e relacionam a largura à meia altura ( FWHM) com o ângulo de difração:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (43)$$

onde H é a FWHM e U, V e W são parâmetros refináveis.

Os valores de U, V e W para uma dada amostra dependem da configuração instrumental e da função do perfil escolhida. O intervalo de definição de uma função de perfil Voight deve estar entre 10 e 20 vezes a FWHM.

Foi observado que o truncamento para um intervalo menor resulta em um aumento na R.F. refinada e portanto, aumento dos fatores de temperatura, onde os parâmetros de posições atômicas também podem ser afetados.

Efeitos instrumentais e da amostra, como por exemplo divergência axial do feixe de raios X e desordem estrutural da amostra, entretanto causam assimetria na forma do pico observado, principalmente em ângulos baixos.

Os programas aplicados no refinamento contém um termo para a correção da assimetria dos picos de difração. Este fator corrige a assimetria a ângulos baixos causada pela divergência axial do feixe e não afeta a intensidade integrada, mas modifica a posição aparente dos picos. O ajuste dos parâmetros das PSFs é feito por um algoritmo de otimização, até que a diferença entre as linhas medidas e calculadas sejam minimizadas.

## 8.2 ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES

Rietveld (1969)<sup>(130,131)</sup>, desenvolveu um método baseado na aplicação de um programa de computação para análise quantitativa de fases e refinamento de estruturas, por aproximação entre padrões de difração calculados e padrões de difração observados.

A partir da publicação dos trabalhos de Rietveld (1968,1969), vários pesquisadores vem desenvolvendo versões mais atualizadas do programa original. O desenvolvimento de computadores rápidos e com melhores recursos de programação, possibilitou a obtenção de versões do programa cada vez mais eficientes.

Os difratômetros de raios X automáticos, permitem a obtenção de dados digitais diretamente de computadores, que podem ser analisados por técnicas numéricas.

O método de Rietveld não utiliza as intensidades integradas dos picos, mas o padrão como um todo, eliminando o problema de sobreposição de picos e permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração. No método de Rietveld, cada ponto obtido é uma observação.

A utilização de padrões de difração totais para análise quantitativa de fases tem grandes vantagens em relação aos métodos convencionais que utilizam apenas algumas reflexões isoladas ou grupos de reflexões<sup>(130,131)</sup>. A obtenção de

intensidades de padrões complexos é evitada e além dos problemas de sobreposição de picos, os efeitos de extinção e orientação preferencial são minimizados.

O termo refinamento no método de Rietveld define o processo de aproximação entre o perfil calculado, baseado no modelo estrutural e o perfil observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculada e observada a cada passo angular do padrão de difração.

O requisito básico para a determinação de um modelo inicial, ou padrão observado adequado para o refinamento por Rietveld é a obtenção de medidas precisas de intensidades, dadas em intervalos  $2\theta$  (isto é, "step -scan"). A intensidade observada em cada passo do padrão é a soma das reflexões de Bragg e da radiação de fundo.

A radiação de fundo é consequência de vários fatores, como fluorescência da amostra, ruído do detetor, espalhamento por difusão térmica na amostra, fases amorfas na amostra, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios X no ar, fendas do difratômetro e espalhamento no porta amostra.

O padrão calculado é obtido pela introdução dos dados cristalográficos obtidos do arquivo PDF e de publicações de estudos cristalográficos, das fases de interesse na mistura. Os dados de entrada básicos são similares aqueles necessários para o cálculo de um padrão de difração:

- simetria do grupo espacial
- posições atômicas
- posições de ocupação
- parâmetros de rede

As principais variáveis obtidas do refinamento são os fatores de escala individuais (relacionados a porcentagem de cada fase), radiação de fundo e

parâmetros de rede. Durante o procedimento do refinamento, parâmetros estruturais, coeficientes da radiação de fundo e parâmetros do perfil são variados até que o perfil calculado, baseado no modelo da estrutura, melhor se aproxime do perfil observado.

Os fatores que variam durante o refinamento são: parâmetros estruturais (posições atômicas, fatores de ocupação e temperatura), fator de escala, parâmetros da célula unitária, coeficientes da radiação de fundo e parâmetros do perfil que descrevem as larguras e formas dos picos.

Os refinamentos por Rietveld, além da determinação quantitativa de fases em misturas, podem ser aplicados ao estudo de transformações de fase, estudos sob variação de temperatura e pressão e determinação de parâmetros de célula<sup>(130,136)</sup>. A determinação de parâmetros estruturais atômicos (especialmente parâmetros térmicos), entretanto, é mais precisa por estudos de monocristais.

### **8.2.1 EXECUÇÃO DO PROGRAMA PARA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD**

A partir do programa original publicado de Rietveld (1969) foram desenvolvidas várias versões por outros pesquisadores. A versão aplicada neste trabalho foi desenvolvida por R.A.Young, A.Sakthivel, T.S.Moss e C.O.Paiva Santos (1995) e denomina-se DBWS9411<sup>(134)</sup>.

A execução do programa é feita pela introdução de um arquivo de dados numéricos das intensidades obtidas no difratômetro e um arquivo de entrada. Os resultados estão contidos em um arquivo de saída editado pelo programa, para cada etapa do refinamento.

O arquivo de saída contém todas as informações necessárias para avaliação do refinamento e os resultados da porcentagem de cada fase para amostras compostas.

## 8.2.2 ARQUIVO DE SAÍDA

O arquivo de saída contém os valores finais dos parâmetros ajustáveis e os valores calculados do desvio padrão, ou seja os resíduos  $R_{wp}$ ,  $R_B$ ,  $R_P$  e  $R_{EXP}$  e  $dWD$ , sendo as informações adicionais :

lista de reflexões para cada fase

lista de dados corrigidos com os valores de  $w_i$

intensidades calculadas e observadas

matriz de correlação

operadores de simetria

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho utilizando este método mostrando os resíduos encontrados e a porcentagem de cada fase para cada amostra analisada são encontrados na tabela III e IV

## 8.2.3 AVALIAÇÃO DO REFINAMENTO

O objetivo dos algoritmos de refinamento aplicados ao ajuste do perfil é obter um conjunto de parâmetros que contenha um erro mínimo entre os perfis calculado e observado<sup>(128)</sup>.

As quantidades utilizadas para avaliar o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado são os resíduos, obtidos a partir das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas.

O erro  $R_p$  é estimado a partir da seguinte expressão:

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}} \quad (44)$$

onde  $i$  é o  $i$ -ésimo passo

O resíduo  $R_{wp}$  considera o erro associado a cada valor da intensidade uma função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação  $w$  ( $2\theta$ ):

$$R_{wp} = \frac{\left[ \sum [w(2\theta_i) \times (y_{io} - y_{ic})^2] \right]^{1/2}}{\left[ \sum [w(2\theta_i) \times y_{io}^2] \right]} \quad (45)$$

onde  $w(2\theta_i) = 1 / [\text{variança de } y_{i0}] = 1/y_{i0}$

O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ser observadas.

Os valores para  $R_{wp}$  para bons resultados é de 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10-20%. O erro final será influenciado principalmente pela intensidade da linha de difração (tempo de contagem), desde que a soma das intensidades observadas é usada no denominador dos erros  $R_p$  e  $R_{wp}$ .

Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de  $R_{wp}$  com o valor do erro esperado. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado as intensidades das medidas :

$$R_{exp.} = [N-P]^{1/2} / [\sum w(2\theta_i)xy_{i0}^2] \quad (46)$$

onde:

N = número de observações

P = número de parâmetros variáveis

$R_{exp}$  reflete o erro associado a linhas individuais ou linhas sobrepostas.

O denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o erro.

#### 8.2.4 ÍNDICE DE QUALIDADE DO REFINAMENTO

O cálculo do parâmetro GofF inclui o número de variáveis sob refinamento, onde por meio deste parâmetro pode se avaliar se uma mudança no número de parâmetros, ou seja, uma mudança para uma PSF com número de parâmetros diferentes, ou a adição de uma linha a um grupo de picos pode diminuir o erro residual, sendo os resíduos  $R_{wp}$  e GofF os mais significativos.

O numerador destes resíduos contém a quantidade a ser minimizada durante o refinamento por mínimos quadrados. O resíduo  $R_e$  é uma medida da concordância entre as intensidades de Bragg medidas e calculadas. As intensidades observadas estão ligadas ao modelo estrutural e  $R_B$  é um indicador do ajuste dos parâmetros estruturais.

$$R_B = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}} \quad (47)$$

onde:  $I_{ko}$  e  $I_{kc}$  são as intensidades observada e calculada, respectivamente para as reflexões de Bragg.

$R_{wp}$  é o indicador estatístico que melhor representa a aproximação, já que o numerador é o resíduo minimizado no procedimento de mínimos quadrados. Os fatores que modificam  $R_{wp}$  são as diferenças na forma dos picos e a estatística da radiação de fundo.

$R_B$  é menos afetado pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real.

## 9. PARTE EXPERIMENTAL

Iniciou-se a parte experimental deste trabalho, fazendo a montagem do sistema Gravimétrico chamado “glove box”, que foi projetada e construída na oficina IEO-IPEN/SP, onde foram utilizadas chapas de aço carbono revestidas com epoxi e janelas de acrílico.

Para o aquecimento das amostras foi utilizado um tubo de quartzo de 25mm de diâmetro acoplado a um forno resistivo. O porta amostras, também de quartzo, possuindo dispositivos que permitam a transferência do forno para a parte interna da glove box.

O material utilizado neste trabalho foi o dióxido de urânio  $U_3O_8$  na forma de pó, obtido a partir da calcinação do DUA/TCAU, fornecido pelo Departamento de Engenharia Química /IPEN.

Basicamente, as atividades experimentais deste trabalho de tese foram direcionadas a realizar reduções em diferentes condições de tempo e temperatura, utilizando como material de partida o DUA (Diuranato de Amônio Uranilo) e o TCAU (Tricarbonato de Amônio Uranilo), ambos na forma de pó, utilizando dois sistemas de redução descritos a seguir:

- forno de redução associado ao sistema gravimétrico tipo glove box
- forno de redução tubular

### 9.1 FORNO DE REDUÇÃO ASSOCIADO AO SISTEMA GRAVIMÉTRICO

Tendo como material de partida amostras de DUA e TCAU na forma de pó, iniciou-se as primeiras reduções, submetendo esses pós a um processo de calcinação utilizando dois cadinhos de platina e uma mufla de marca Fizaton.

Esses cadinhos de platina contendo DUA e TCAU separadamente, ficaram durante 6 horas a uma temperatura de 800 °C , levando assim o DUA e o TCAU a fase  $U_3O_8$  .

Essas amostras foram resfriadas lentamente dentro da mufla e imediatamente levadas para um dessecador onde ficaram hermeticamente fechadas.

Em uma pequena alíquota dessas amostras, foram feitas uma análise qualitativa utilizando a técnica de difração de raios X, onde realmente certificou-se a eficiência do processo de calcinação, ou seja, atingiu-se a fase  $U_3O_8$ . Em seguida transferiu-se os cadinhos contendo  $U_3O_8$  para o sistema de redução associado a técnica gravimétrica.

Esse sistema de redução trata-se de um sistema fechado tipo glove box associado a um sistema de redução contendo um tubo de quartzo e um forno resistivo tubular da marca FEL, com umidade controlada (20%), tendo também no seu interior uma balança analítica marca Metler de 4 casas decimais.

Nessa glove box existe uma saída lateral onde foi conectado um tubo de quartzo de 25mm de diâmetro e 800 mm de comprimento, apoiado a um forno resistivo tubular. Isso torna viável se fazer a redução e na sequência fazer a determinação gravimétrica nas amostras.

As amostras de  $U_3O_8$  foram colocadas dentro da Glove Box em cadinhos de quartzo, tipo barquinhas, previamente tarados e determinou-se as massas das amostras em balança analítica (massa inicial). Para se ter um volume de amostra maior a ser reduzida, utilizou-se dois cadinhos, sendo que cada cadinho continha ao redor de 2 gramas de  $U_3O_8$ .

Em seguida esses cadinhos foram posicionados na zona quente do forno resistivo, tendo uma atmosfera inerte de  $N_2$  super sêco. O processo de redução de  $U_3O_8$  a fase a  $UO_{2+x}$ , foi realizado em atmosfera de  $H_2$ , variando-se a temperatura e o tempo de redução, conforme descrito na Tabela I .

Após essas reduções, desligou-se o forno, fez-se passar novamente o gás  $N_2$  até as amostras atingirem a temperatura ambiente dentro do tubo de quartzo.

Nesse momento os cadinhos contendo as amostras foram deslocados ao longo do tubo de quartzo em direção a Glove Box, onde novamente foram pesadas na balança analítica, obtendo-se a massa final e utilizando a equação para o cálculo da razão estequiométrica, calculou-se a razão O/U que é apresentado na tabela I.

Após ter sido feita essa determinação estequiométrica, retirou-se alíquotas do pó de  $UO_2$  reduzido para ser feito também a determinação do parâmetro de rede por difração de raios X e também fez-se a determinação da razão estequiométrica por voltametria para efeito de comparação com a técnica gravimétrica.

As amostras submetidas a esse processo de redução, bem como as condições que foram realizadas, são mostradas na **tabela I** a seguir:

**Tabela I** : Redução do  $U_3O_8$  para  $UO_{2+x}$  partindo-se do DUA e TCAU utilizando-se forno resistivo tubular, associado a técnica Gravimétrica.

Procedência	Amostra	Tempo de redução (h)	Temperatura de redução (°C)	Razão O/U Gravimetria	Parâmetro de rede Difração (nm) de Raios X	Razão O/U voltametria	N.º fases
DUA	B1	5	800	2.00±0.01	0.545486	2.08±0.02	Dubleto
DUA	B2	3	800	2.00±0.01	0.545948	2.08±0.02	Dubleto
TCAU	C1	3	550	2.13±0.02	0.546321	2.22±0.03	3 Fases
TCAU	C2	1	550	2.16±0.02	0.545343	2.19±0.02	3 Fases
TCAU	C3	2	550	2.20±0.02	0.546528	2.51±0.03	3 Fases
DUA	S 10	6	800	2.05±0.01	0.544557	2.03±0.01	Dubleto
DUA	S 11	8	800	2.04±0.01	0.544171	2.04±0.01	1 fase
DUA	S 12	4	800	2.00±0.01	0.544276	2.03±0.01	Dubleto
DUA	S 13	7	800	2.00±0.01	0.544182	2.08±0.01	Dubleto
DUA	Z1	1	800	2.10±0.02	0.544837	2.08±0.01	Dubleto
DUA	Z2	3	550	2.15±0.02	0.546302	2.19±0.02	3 Fases
DUA	Z3	1	550	2.32±0.03	0.545026	2.2±0.03	3 Fases
DUA	Z4	2	550	2.12±0.02	0.545313	2.16±0.02	3 Fases

## 9.2 FORNO DE REDUÇÃO TUBULAR

Após essa seqüência inicial de amostras, iniciou-se uma outra seqüência de reduções, utilizando o forno de redução tubular da marca FEL localizado no MEC, onde utiliza-se atmosfera redutora de  $H_2$  levando o  $U_3O_8$  obtido a partir da calcinação do DUA e TCAU, a fase  $UO_2$ .

Essas amostras obtidas de  $UO_2$  foram colocadas em um dissecador e transferidas para o sistema fechado tipo glove box onde foi feita a determinação da razão O/U por gravimetria.

Com uma outra parte desse  $UO_2$  obtido da redução, fez-se também a determinação da razão estequiométrica por meio da técnica voltamétrica e determinou-se também o parâmetro de rede utilizando a técnica de difração de raios X. Os resultados obtidos dessas determinações, bem como as variações de tempo e temperatura são mostrados na **Tabela II** a seguir:

**Tabela II** : Redução do  $U_3O_8$  para  $UO_{2+x}$  partindo-se do DUA e TCAU, utilizando-se forno resistivo tubular:

Procedência	Amostra	Tempo de redução (h)	Temperatura de redução(°C)	Razão O/U Gravimetria	Parâmetro de rede (nm) Difração de Raios X	Razão O/U Voltametria	Nº fases
TCAU	A 11	2	550	2.22±0.02	0.54638	2.3±0.02	3 Fases
DUA	A 14	1	800	2.08±0.02	0.546051	2.17±0.02	Dubleto
DUA	A 15	2	800	2.04±0.02	0.545949	2.08±0.02	Dubleto
DUA	A 17	2	700	2.03±0.01	0.545984	2.1±0.02	Dubleto
TCAU	A 3	4	800	1.99±0.02	0.54512	2.03±0.01	Dubleto
TCAU	A 5	2	800	2.05±0.02	0.546647	2.03±0.02	1 fase
TCAU	A 6	5	800	2.01±0.01	0.546693	2.01±0.02	1 fase
TCAU	A 9	2	600	2.02±0.01	0.54659	2.02±0.01	1 fase

### 9.3 DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE URÂNIO

Coloca-se na célula eletrolítica 5 ml de ácido sulfúrico e adiciona-se uma alíquota da amostra a ser quantificada. Borbulha-se nitrogênio através da solução por aproximadamente 3 minutos para a eliminação de oxigênio.<sup>(118,119,121)</sup>

Retira-se o tubo borbulhador e mantêm-se a atmosfera de nitrogênio sobre a solução durante o registro da curva  $i_p \times e_p$ , varrendo-se o potencial de 0.0 a -0,4V, contra um eletrodo de calomelano saturado. Um eletrodo de platina foi escolhido como eletrodo auxiliar.

Determina-se o teor de urânio na solução da amostra pelo método da adição de padrão. Após registrado o voltamograma da solução a ser analisada, adiciona-se um volume conhecido da solução padrão de urânio (sulfato de urânio) e repete-se o voltamograma.

Traça-se um gráfico com três adições de padrão sendo que para cada voltamograma coloca-se uma nova gota de mercúrio, com a mesma área, controlada pelo parafuso micrométrico

A cada nova solução na célula faz-se o controle do ácido sulfúrico para constatar possíveis contaminações que possam interferir no resultado da análise. Mede-se graficamente o valor da corrente para cada voltamograma, prolongando-se a linha de base e traçando-se uma perpendicular ao eixo do potencial.

Na figura 5 apresentam-se os polarogramas para a determinação do urânio em meio ácido sulfúrico 1M, com as respectivas adições de solução padrão.

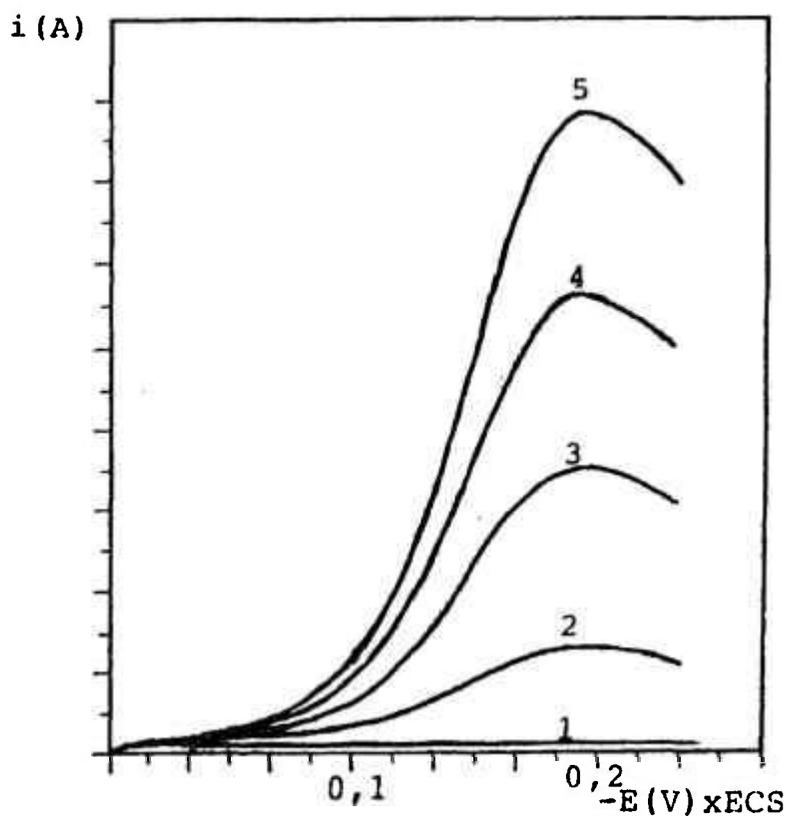


Figura 5 – Determinação de urânio por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio.

1.eletrólito suporte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M)

2.amostra

3,4 e 5 adições de padrão

### 9.3.1 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DA AMOSTRA E DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA O/U

Pesa-se aproximadamente 0.1 g de  $\text{UO}_2$  (pó ou pastilha) e faz-se uma dissolução a quente com aproximadamente 2ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 1ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrados.<sup>(119,121)</sup> Faz-se a transferência para um balão de 10 ml com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M (solução A).

Da solução A pipeta-se 1 mL para um copo de 25 mL e adiciona-se 1 mL de  $\text{HNO}_3$  e 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Aquece-se até a eliminação total da água oxigenada e o aparecimento de fumos brancos. Transfere-se para um balão de 10 mL (solução B).

Uma alíquota da solução A e uma da solução B são transferidos, separadamente, à célula polarográfica, onde o U(VI) é determinado na solução A e o urânio total ( $U_t$ ) na solução B, utilizando a técnica voltamétrica com eletrólito suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M. Para se obter o valor de urânio IV presente do  $\text{UO}_2$ , faz-se a diferença entre o resultado de urânio total ( $U_t$ ) e o resultado de U (VI).

### 9.3.2 EQUIPAMENTO UTILIZADO

#### Instrumentação:

- Analisador Voltamétrico Metrohm modelo 646 VA Processo
- Conjunto de célula de titulação consistindo de:
  - a) Célula polarográfica: recipiente de vidro de aproximadamente 30 ml, modelo 60 com 5 orifícios para a admissão de eletrodos a célula
  - b) Eletrodo de gota pendente de mercúrio: eletrodo consistindo de um capilar e um micrômetro. nesse capilar está presente o reservatório de mercúrio.
  - c) Eletrodo de referência: eletrodo de calomelano saturado,
  - d) Eletrodo de platina: colocado diretamente na solução a ser analisada
  - e) Tubo purgador de nitrogênio
  - f) Phmetro

Mercúrio: o mercúrio usado no eletrodo de trabalho foi tratado com  $\text{HNO}_3$ , lavado com água, secado e destilado sob vácuo<sup>(122)</sup>.

Nitrogênio: deve ser suficientemente puro para a remoção do oxigênio da solução da célula.

### **9.3.3 REAGENTES**

Ácido sulfúrico: Essas soluções são preparadas pela adição desse ácido concentrado em água, resfriando e completando o volume a um litro. Essa solução é padronizada com NaOH 1M

Soluções Padrões de Urânio: Padrão Specpure Johnson Matthey-  $U_3O_8$  em  $HNO_3$  5% [U] = 10mg/ml - Padrão Primário.

Os resultados de voltametria obtidos neste trabalho são mostrados na Tabela I, Tabela II e Tabela IV.

## **9.4 MÉTODO DE RIETVELD**

### **9.4.1. OBTENÇÃO DO ARQUIVO DE DADOS**

O equipamento utilizado neste trabalho para a obtenção dos dados de intensidade é um difratômetro da marca Rigaku modelo Rint-2000. A obtenção de dados adequados ao refinamento pelo método de Rietveld exige cuidados na escolha do material, que deve ter tamanho de partículas reduzido e um mínimo de orientação preferencial.

A amostra deve ser preparada de modo que a superfície seja lisa e homogênea, para evitar o efeito de rugosidade superficial.

O arquivo de dados deve ser obtidos em condições específicas, de modo que contenha entre 2.000 e 5.000 contagens no intervalo angular, específico de cada material.

O passo  $0,02^\circ$  e tempo de contagem 8 segundos resultam em um número adequado de contagens para os materiais analisados neste trabalho. O tempo de contagem total, pode variar de 8 a 14 horas, dependendo do intervalo angular do padrão.

As fendas de divergência e recepção do difratômetro afetam diretamente as intensidades. A fenda de divergência de  $1/2^\circ$  e fenda de recepção 0.3mm têm se mostrado adequadas para o material analisado.

As variáveis contidas no arquivo de entrada são os dados necessários para o cálculo das intensidades, ou seja dados referentes a estrutura cristalográfica do material, dados para construção do perfil de difração e dados instrumentais.

Os principais dados são:

- limites  $2\theta$
- comprimentos de onda da radiação utilizada
- especificação da radiação de fundo
- símbolo do grupo espacial
- símbolo e valência de cada átomo ( utilizados para entrada das tabelas dos fatores de espalhamento)
- número de fases (1 - 8)
- escolha da função de perfil
- vetor de orientação preferencial
- número de ciclos
- fatores de relaxação para cada ciclo.

Os parâmetros ajustados simultaneamente no refinamento são:

- parâmetros de rede
- posições atômicas
- vibrações térmicas
- parâmetros da largura a meia altura
- assimetria
- orientação preferencial
- radiação de fundo
- correção para  $2\theta_0$ .
- fator de escala

Os dados cristalográficos necessários são: grupo espacial, posições atômicas, números de ocupação dos átomos, parâmetros térmicos e parâmetros de célula, que podem ser obtidos na literatura e nas tabelas internacionais de cristalografia e nos arquivos PDF.

Os dados cristalográficos utilizados neste trabalho são:

Sistema Cristalino: Cúbico

Grupo Espacial: FM3M

Parâmetros de Rede: Fase 1  $U_4O_9$  (5.4425)/ Fase 2  $UO_2$ (5.4670)

Posições Atômicas/Números de ocupação:

Fase 1 ( $U_4O_9$ )

Urânio (0,0,0)/0,02

Oxigênio

(0,5,0,5,0,5)/0,017

(0,25,0,25,0,25)/0,02255

(0,75,0,75,0,75)/0,02255

Posições Atômicas/Números de ocupação

Fase 2 ( $UO_2$ )

Urânio: (0,0,0)/0,02

Oxigênio:

(0,25,0,25,0,25)/0,025

(0,75,0,75,0,75)/0,025

Amostra	R esperado	Rwp	Rp	D-WD	S	RB
A11	17.01	24.89	15.39	0.53	1.46	6.36
A14	10.97	10.67	8.08	0.08	0.97	4.85
A15	11.71	9.56	7.26	0.09	0.82	5.04
A17	14.94	11.18	8.56	0.09	0.75	5.32
A3	12.15	12.11	9.93	0.04	1	7.5
A5	13.97	11.29	7.86	0.31	0.81	4.3
A6						
A9	16.37	14.94	11.05	0.18	0.91	5.79
B1	17.36	13.92	10.28	0.1	0.8	7.13
B2	10.95	12.04	8.84	0.1	1.1	5.97
C1	13.09	87.31	69.19	0.03	6.67	47.85
C2	12.92	20.43	13.01	0.06	1.58	6.58
C3	15.64	18.76	14.68	0.05	1.2	10.99
S10	18.12	12.07	8.35	0.18	0.67	3.94
S11	14.39	9.85	6.84	0.16	0.68	3.39
S12	7.66	22.07	17.55	0.03	2.88	18.08
S13	8.57	15.96	10.35	0.05	1.86	5.66
Z1	12.07	9.45	6.49	0.11	0.78	3.34
Z2	14.79	24.40	20.27	0.03	1.65	16.5
Z3	11.35	45.26	30.23	0.02	3.98	19.94
Z4	12.95	20.58	12.89	0.05	1.59	6.25

Tabela III- Tabela Dados Residuais (método de Rietveld)

Amostras	Gravimetria	Voltametria	Fase 1 (%)	Fase 2 (%)	Regressão.Linear (nm)	Rietveld (nm)	Fase 1 (nm)	Fase 2 (nm)
A11	2,22	2,3	38,41	61,59	0,54638	0,5465	0,54467	0,5467
A14	2,08	2,17	13,57	86,43	0,54605	0,54501	0,54467	0,5467
A15	2,04	2,08	35,78	64,22	0,54595	0,54559	0,54467	0,5467
A17	2,03	2,1	52,77	47,23	0,54598	0,54347	0,54467	0,5463
A3	1,99	2,03	64,24	35,76	0,54512	0,545	0,54467	0,5463
A5	2,05	2,03	100	--	0,54665	0,54633	0,54665	--
A6	2,01	2,01	100	--	0,54669	0,54612	0,54665	--
A9	2,02	2,02	100	--	0,54659	0,5465	0,54659	--
B1	2,00	2,08	35,89	64,15	0,54549	0,54479	0,54521	0,5467
B2	2,00	2,08	40,95	59,05	0,54595	0,54476	0,54528	0,5467
C1	2,13	2,22	28,19	71,81	0,54632	0,54615	0,54528	0,5467
C2	2,16	2,19	29,69	70,31	0,54534	0,54515	0,54467	0,5467
C3	2,2	2,51	14,51	85,49	0,54653	0,5458	0,54467	0,5467
S10	2,05	2,03	34,93	65,07	0,54456	--	0,54464	0,5467
S11	2,04	2,04	100	--	0,54417	0,54393	0,54417	--
S12	2,00	2,03	76,34	23,66	0,54428	0,54428	0,545	0,5462
S13	2,00	2,08	28,7	71,3	0,54418	0,51189	0,545	0,5462
Z1	2,1	2,08	34,89	65,11	0,54484	0,54441	0,545	0,5462
Z2	2,15	2,19	62,08	37,92	0,5463	0,5447	0,54467	0,5467
Z3	2,32	2,2	57,61	42,39	0,54503	0,53809	0,54467	0,5467
Z4	2,12	2,16	61,64	38,36	0,54531	0,54206	0,54467	0,5467

Tabela IV : Resumo dos resultados das amostras que apresentaram uma ou duas fases

## 10. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostrados na Figura 6 não apresentam uma boa correlação, mostrando claramente que devem ser feitas várias considerações com ambas as técnicas, para se avaliar da relação O/U. Os resultados de voltametria são sistematicamente maiores do que os resultados obtidos por gravimetria.

Essa diferença entre os resultados podem ser fruto de problemas experimentais inerentes às técnicas, além da técnica em si, que não consideram fatores estruturais do sistema O-U que é muito complexo, conforme foi discutido no capítulo 2, onde aspectos importantes ainda não foram completamente compreendidos.

Além disto os estudos apresentados são de oxidação do  $\text{UO}_2$  e muito pouco sobre a redução para o  $\text{UO}_2$ . A atmosfera da redução é de baixa pressão de oxigênio e alta de hidrogênio e com umidade relativa do ar de aproximadamente 20%.

Todos estes fatores podem levar a formação de fina camada de  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{UO}_{2+x}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ , defeitos na rede cristalina na região da interface entre as fases e adsorção de  $\text{H}_2\text{O}$ . O limite de solubilidade do oxigênio intersticial na estrutura do  $\text{UO}_2$  formando  $\text{UO}_{2+x}$  é baixo, conforme descrito por Smith, Blackburn e Hoekstra <sup>(23,31,46)</sup> em diferentes condições de pressão e temperatura, e podem levar a formação de vacâncias na estrutura cristalina dos diversos compostos formados na redução para o  $\text{UO}_2$ .

A técnica gravimétrica que mede a variação do oxigênio na oxidação do  $\text{UO}_{2+x}$  para  $\text{U}_3\text{O}_8$  deve valer para valores pequenos de x, devido à baixa solubilidade do oxigênio. Acima destes valores os dados obtidos por gravimetria podem estar distorcidos pela presença de vacâncias nas fases que vão se formando.

O gráfico mostrado na Figura 7 mostra a variação da razão O/U obtida por gravimetria em função da porcentagem de vacâncias de oxigênio na rede.

Como pode-se perceber a medida que a quantidade de vacâncias aumenta a relação O/U vai diminuindo.

A técnica voltamétrica não detecta a presença dos íons  $5+$ , cuja presença aumenta o valor da razão O/U. Por outro lado a presença de impurezas como o Fe, Cu, Cd e V levam a erros no sentido de aumentar os valores de O/U pois tem potencial de redução muito próximo do potencial do U.

A técnica de difração de raios x não é a técnica mais indicada para a determinação da relação O/U, mas fornece informações fundamentais sobre a estrutura cristalina do óxidos de urânio, que permitem avaliar e validar os resultados obtidos por voltametria e gravimetria.

Caso contrário, ou seja, por difração de raios x mostrar a presença de mais de uma fase os resultados de gravimetria e voltametria devem ser descartados e a amostra pode ser rejeitada da sua utilização como combustível nuclear.

A técnica de difração, com o auxílio do método de Rietveld pode detectar e quantificar a presença de outras fases durante a reação ( $UO_2$ ,  $U_4O_9$  e  $U_3O_8$ ). Com relação a ocupação do oxigênio na rede que acarreta na mudança da valência do urânio de  $4+$  para  $5+$  e ou  $6+$ , podemos medir a variação linear do parâmetro de rede.

A Tabela III apresenta as concentrações de fases obtidas pelo método de Rietveld e o parâmetro de rede obtido com padrão interno de alumina.

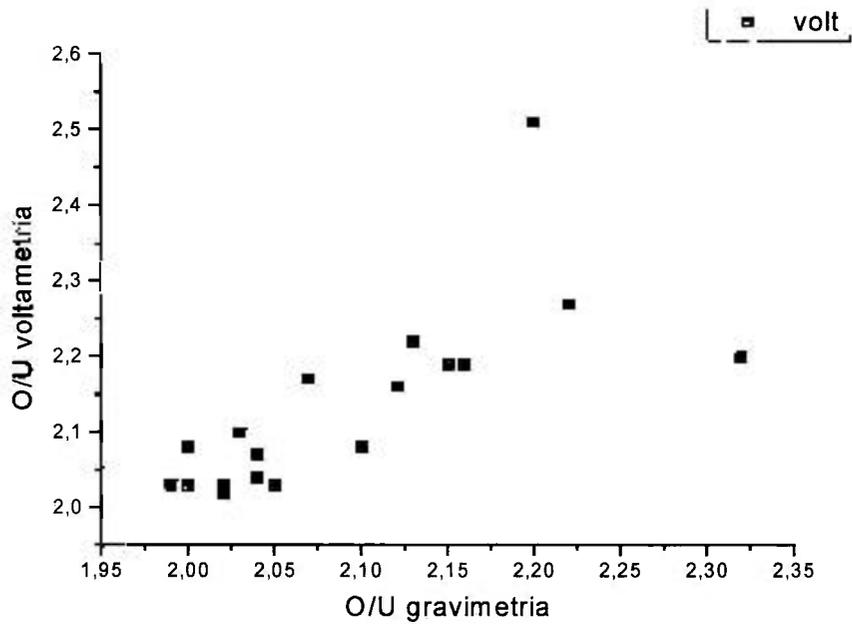


Figura 6 - Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica gravimétrica e de voltamétrica para todas as amostras analisadas

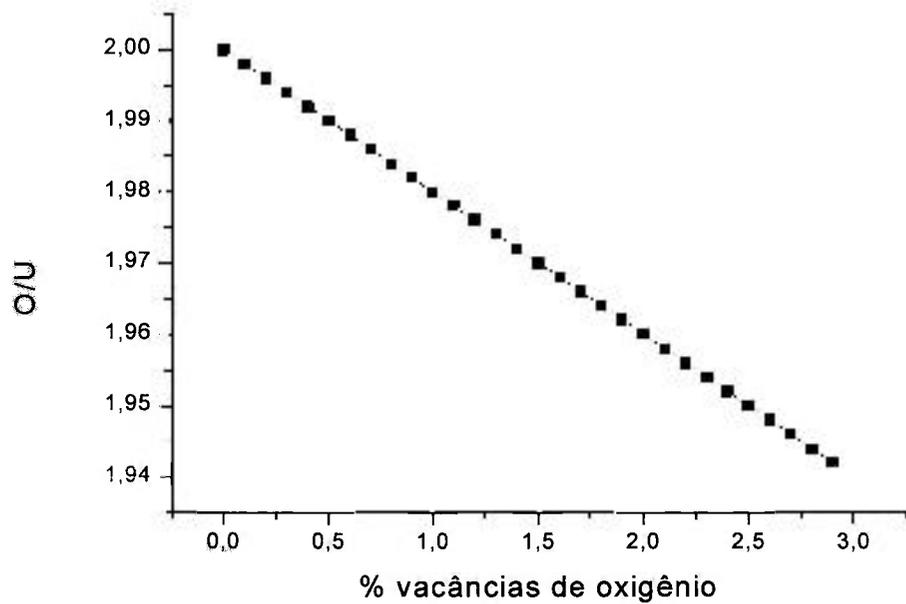


Figura 7 - Variação da relação O/U devido a vacâncias na rede do  $\text{UO}_2$ .

A Figura 8 apresenta os valores de O/U das amostras cujo difratogramas apresentaram três fases identificadas como  $\text{UO}_2$  ,  $\text{U}_4\text{O}_9$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Neste caso, a correlação entre os resultados é ruim, pois os resultados de voltametria estão sistematicamente maiores do que os de gravimetria embora as duas técnicas sejam sensíveis à presença de  $\text{U}_3\text{O}_8$  , dando como resposta um alto valor de O/U, tanto para baixa como para alta concentração de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Esse comportamento pode ser notado para as amostras A11,C1,C2,C3,Z2,Z3,Z4. (ver tabela I e II )

Todos estes resultados ( alto valor de O/U) estão coerentes a detecção da fase  $\text{U}_3\text{O}_8$  obtido por difração de raios X .

Além disto, somente com um difratograma, que é uma análise rápida e de baixo custo, seria o suficiente para desqualificar o produto como combustível nuclear

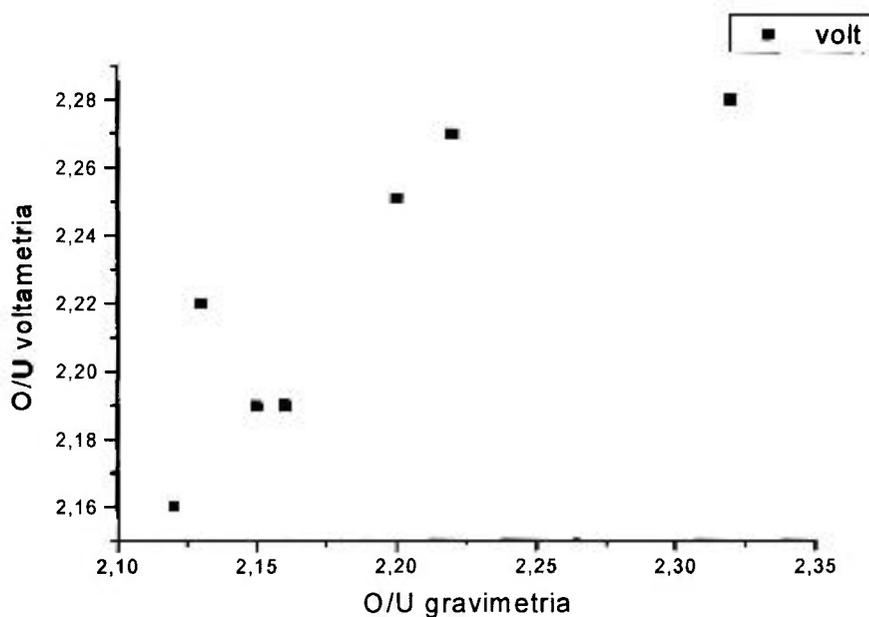


Figura 8 - Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica gravimétrica e voltamétrica para todas as amostras que apresentaram as fases  $\text{UO}_2$  ,  $\text{U}_4\text{O}_9$  e  $\text{U}_3\text{O}_8$  . Esse comportamento pode ser observado nas amostras A11,C1,C2,Z2,Z3,Z4 (ver tabela I e II).

Nas figura 9 e 10 são apresentados o difratograma da amostra Z3 e C3 respectivamente, onde verifica-se a presença da fase  $U_3O_8$ . Esse mesmo comportamento também vale para as amostras A11,C1,C2,Z2 e Z4 (ver tab I e II).

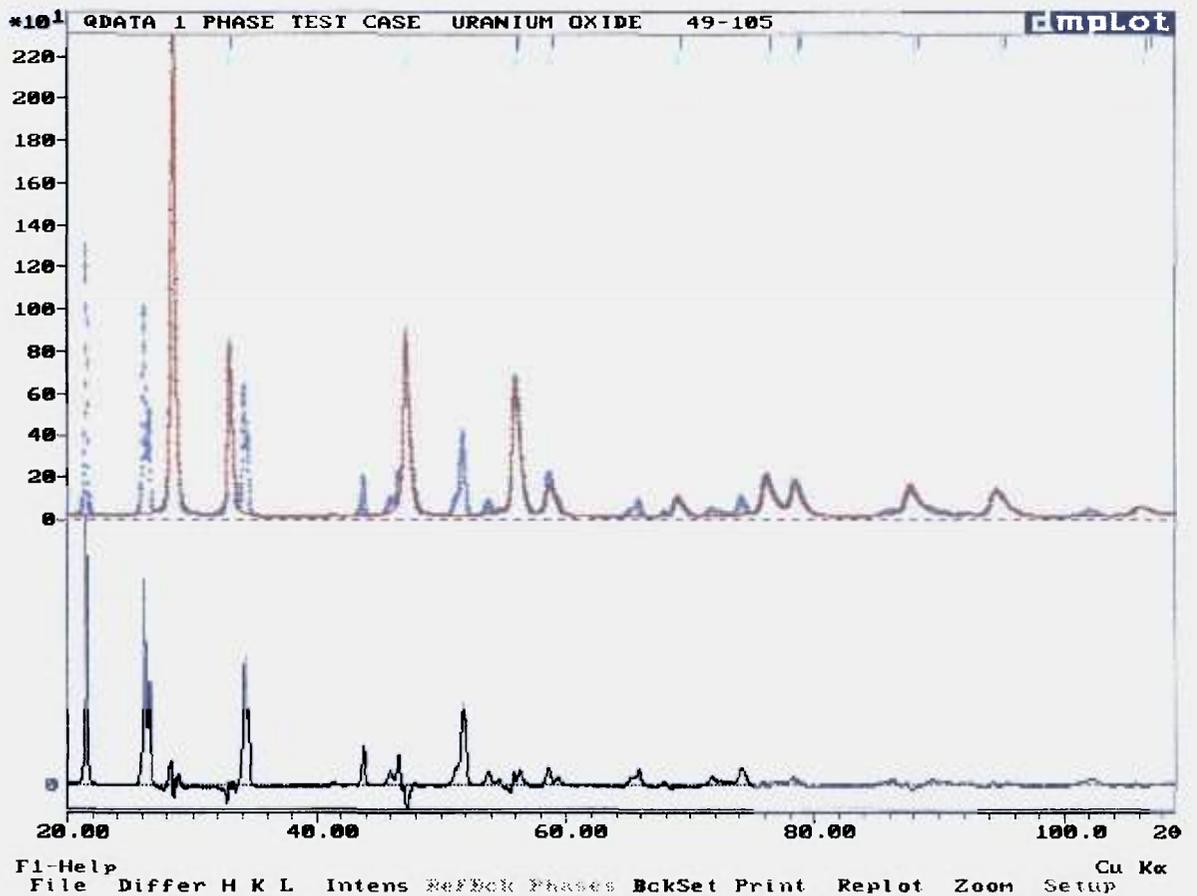


Figura 9 - Difratograma da amostra Z3 que apresenta 3 fases e a diferença entre o calculado e o experimental é a fase  $U_3O_8$ . ( linha contínua = calculado e linha pontilhada = experimental )

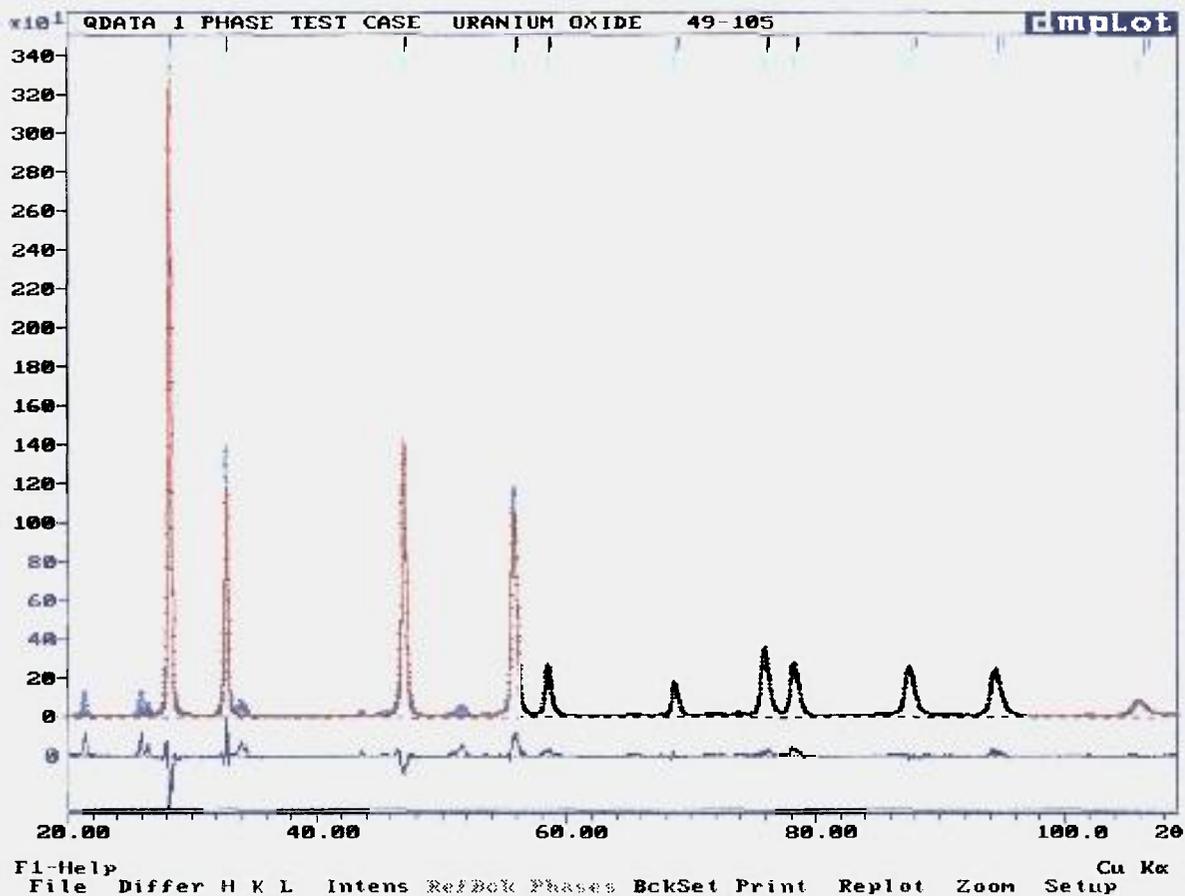


Figura 10 - Difratoograma da amostra C3 que apresenta 3 fases e a diferença entre o calculado e o experimental é a fase  $U_3O_8$ . ( linha contínua = calculado e linha pontilhada = experimental)

O gráfico apresentado na Figura 11 mostra os dados das amostras com uma ou duas fases obtidas via TCAU, que possuem poucas impurezas que interferem nos resultados de voltametria. Neste caso os resultados apresentam uma boa correlação.

O gráfico da Figura 12, apresenta os dados de O/U de amostras obtidas via DUA onde a concentração de Fe é alta ( $500\mu\text{g/gU}$ ) e que apresentavam duas fases cristalinas.

Neste caso, a correlação é ruim, mostrando que os dados de voltametria devem ser descartados neste nível de concentração de interferentes, acarretando em erros sistemáticos que aumenta o valor da razão O/U .

Por outro lado, a presença de duas fases aumenta o número de vacâncias de oxigênio acarretando em erros que tendem a diminuir o valor da razão O/U.

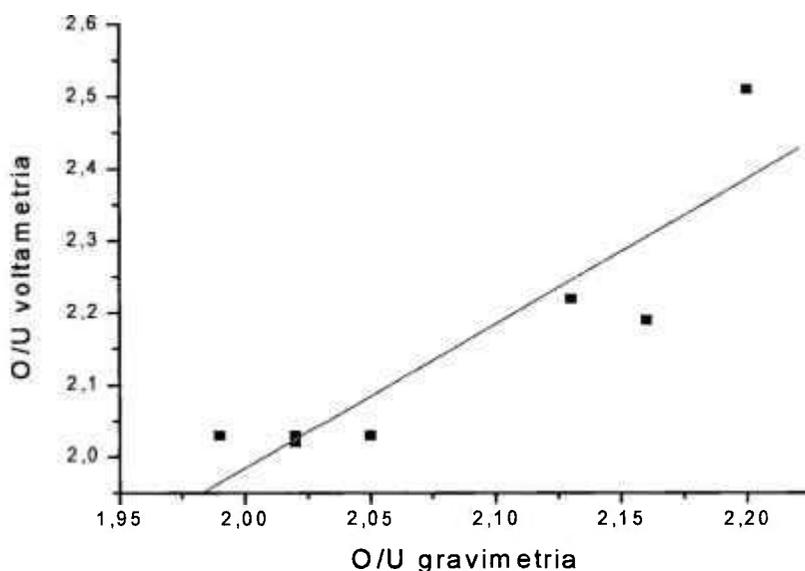


Figura 11- Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica gravimétrica e voltamétrica para todas as amostras obtidas via TCAU.

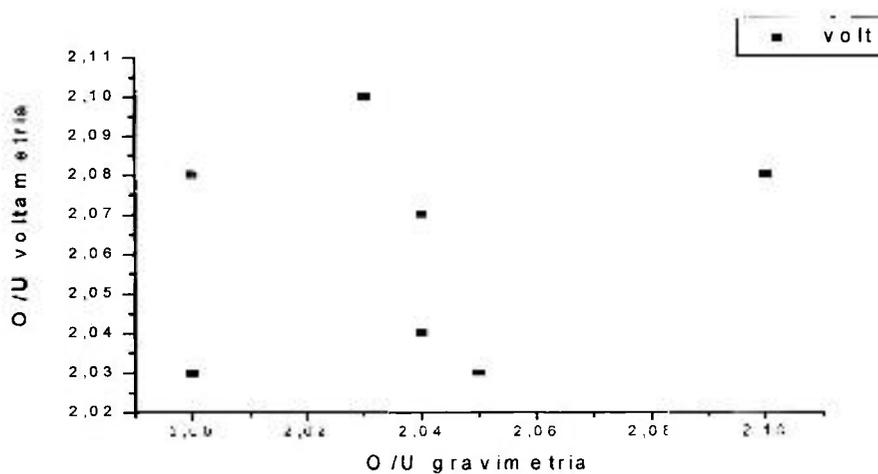


Figura 12 - Gráfico dos valores de O/U obtidos pela técnica gravimétrica e voltamétrica para todas as amostras obtidas via DUA.

A Figura 13 ilustra o refinamento obtido para a amostra A15, onde percebemos um bom ajuste entre os dados experimentais e o teórico. A figura 14 e 15 mostram o detalhamento do pico (333) das amostra A15 e A3 respectivamente.

Neste detalhamento, verifica-se que o perfil é alargado e que são compostos de duas fases. Na literatura, durante a oxidação do  $\text{UO}_2$ , existem divergências se a fase que coexiste com o  $\text{UO}_2$  é o  $\text{U}_4\text{O}_9$  ou  $\text{U}_3\text{O}_7$  ou ambas.

Foi escolhido a fase  $\text{U}_4\text{O}_9$  porque esta possui a estrutura cfc, a mesma do  $\text{UO}_2$ . A fase  $\text{U}_3\text{O}_7$  tem estrutura tetragonal e que produziria dubletos, o quais não foram detectados.

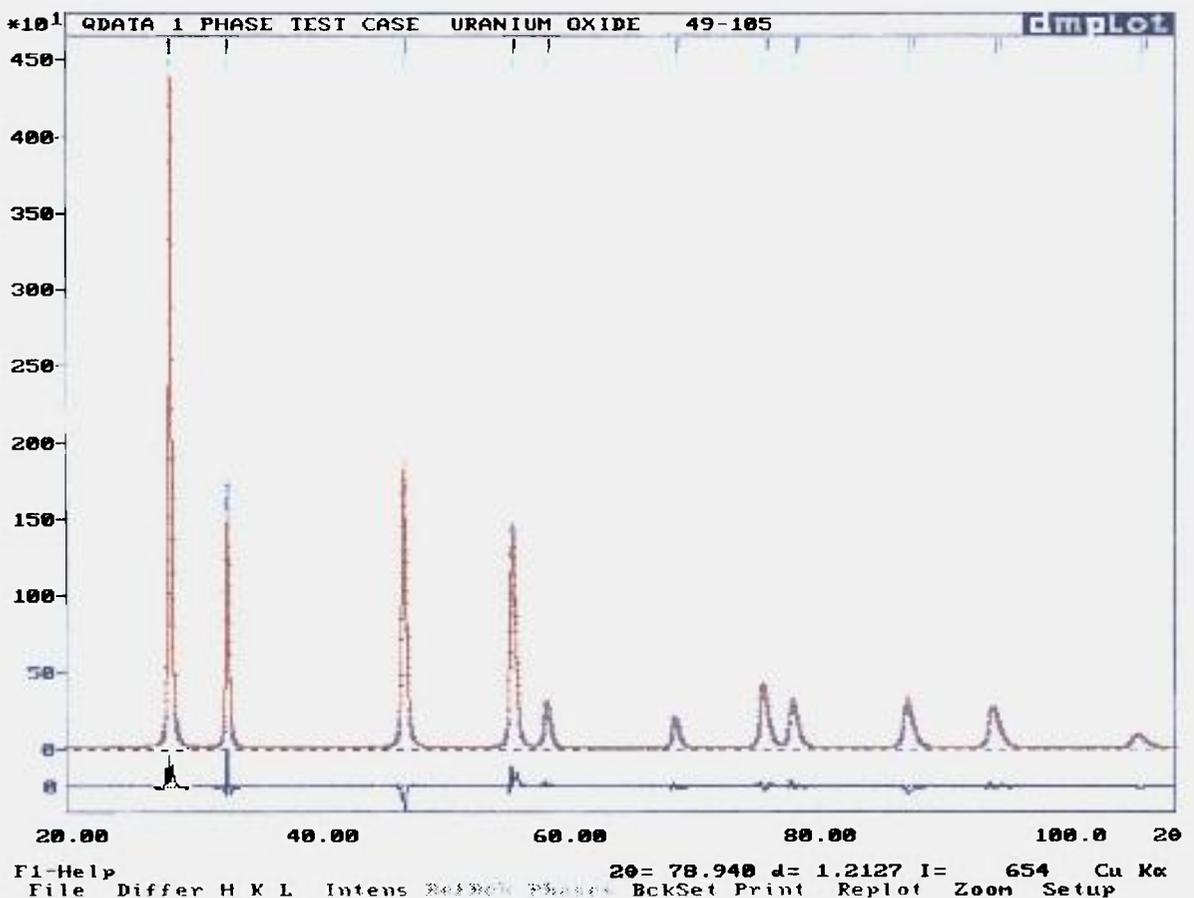


Figura 13 - Difratoograma e ajuste de Rietveld para a amostra A15

Portanto com o detalhamento do pico (333) das amostras A15 e A3, foram identificadas a presença de duas fases, ou seja  $UO_{2+x}+U_4O_9$ , fato este que não pode ser notado utilizando as técnicas voltamétrica e gravimétrica. Essa segunda fase pode ser observada por difração de raios X, mas por outro lado, essa técnica não fornecem uma estimativa confiável da razão O/U.

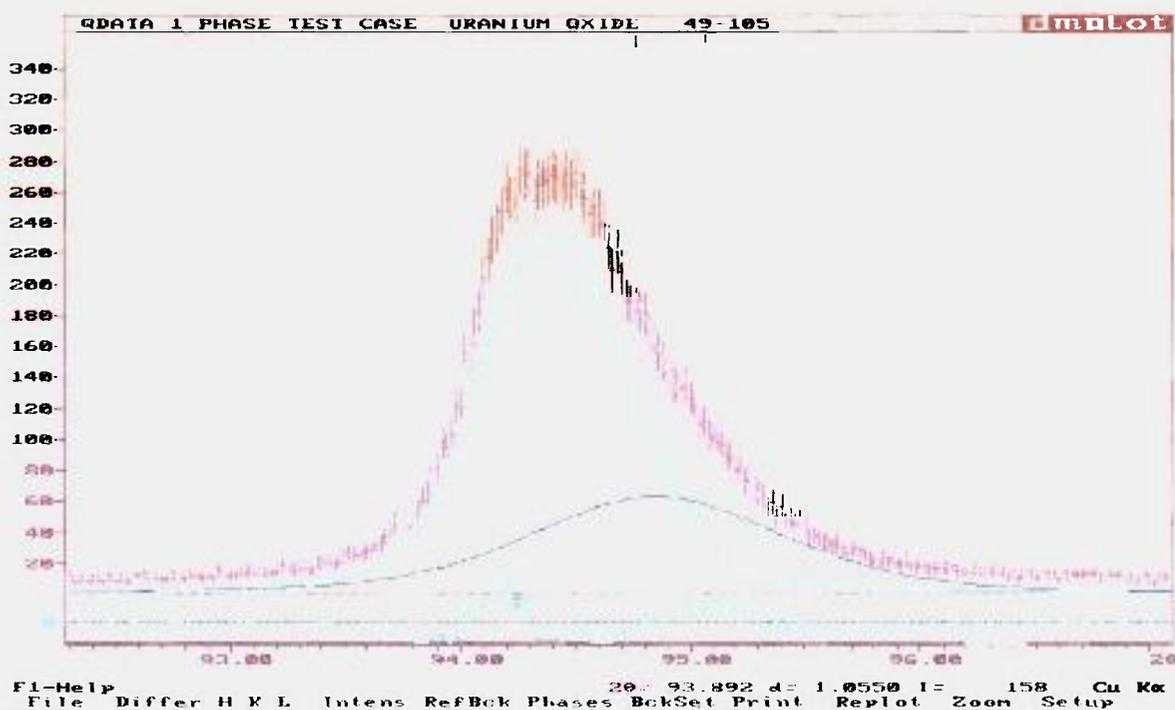
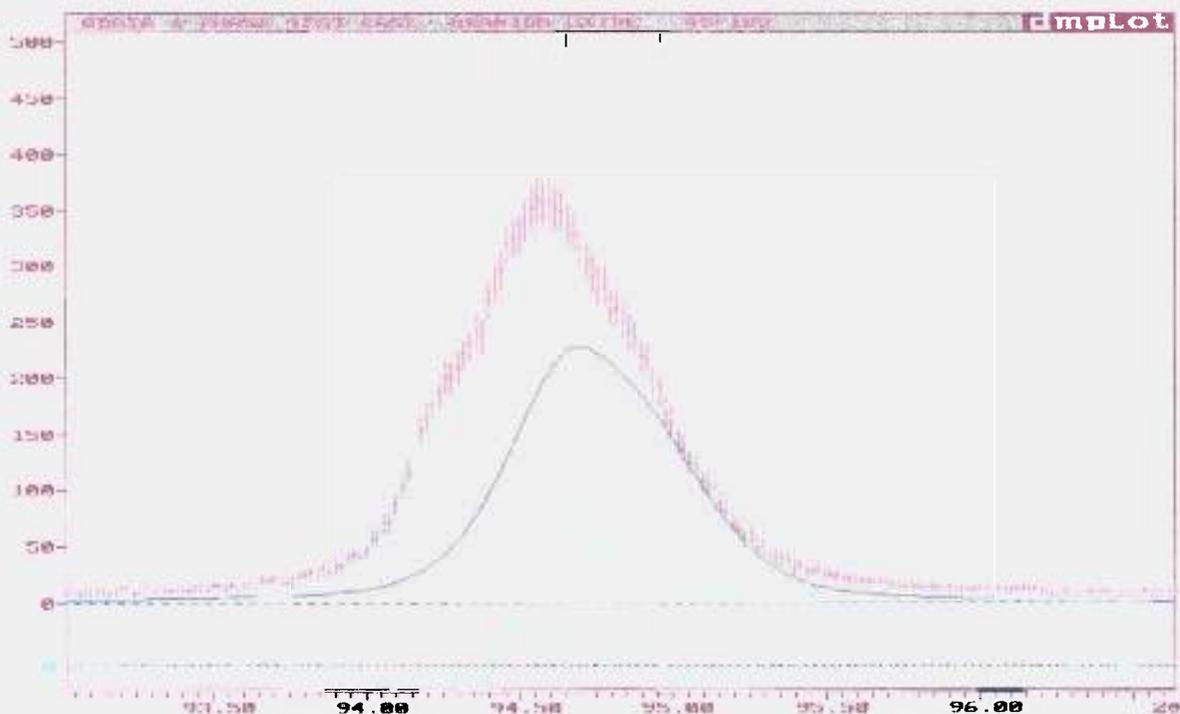


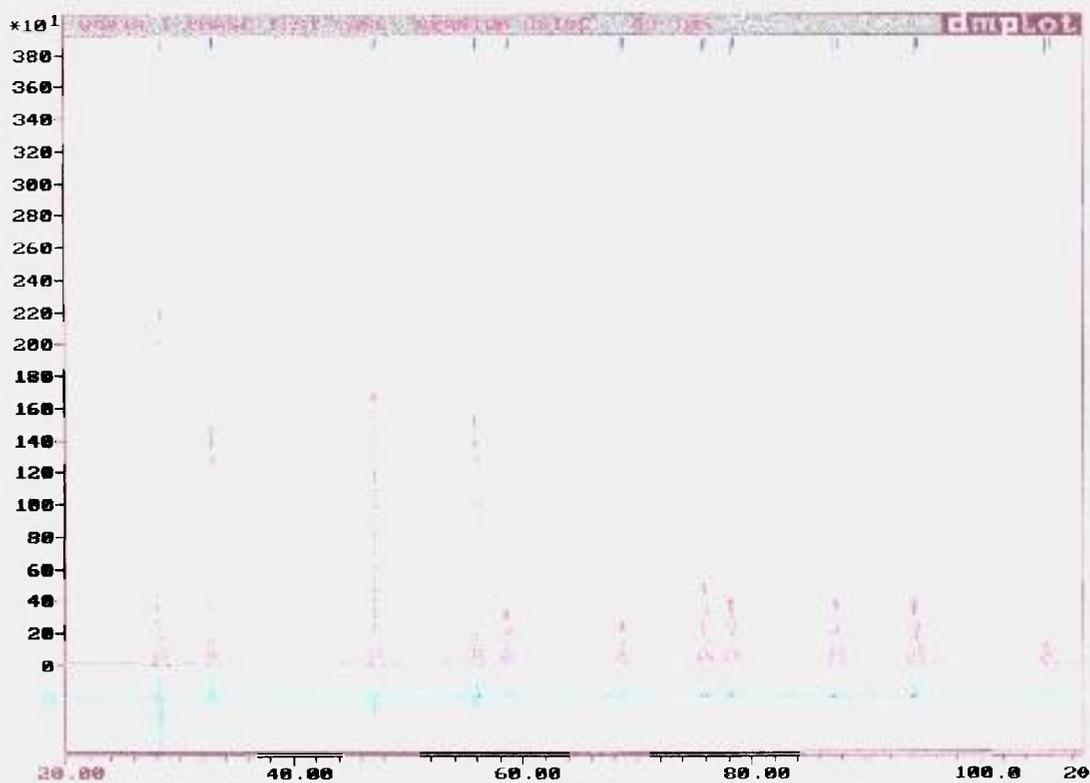
Figura 14 - Detalhamento do pico (333) da amostra A15. O pico azul claro representa o pico do  $UO_2$  e o azul escuro o pico do  $U_4O_9$ . volt = 2,08 grav= 2,04

A figura 16, apresenta o difratograma completo da amostra A9 onde nota-se apenas a presença de uma fase, ou seja  $UO_{2+x}$ . Neste difratograma, não observa-se um alargamento no perfil dos picos que indicaria a presença de uma segunda fase. ( $UO_{2+x}+U_4O_9$ ). Nesses casos os resultados de voltametria e gravimetria podem ser validados. Esse mesmo comportamento acontece para as amostras A5, A6 e S11 (ver tabela I e II).



FI-Help File Differ H K L Intens RefBck Phases BckSet Print Replot Zoom Setup Cu Kα

Figura 15 - Detalhamento do pico (333) da amostra A3. O pico azul claro representa o pico do  $\text{UO}_2$  e o azul escuro o pico do  $\text{U}_4\text{O}_9$ . grav = 1,99 volt = 2,03



FI-Help File Differ H K L Intens RefBck Phases BckSet Print Replot Zoom Setup 2θ = 70.689 d = 1.3326 I = 1739 Cu Kα

Figura 16 - Difratoograma e ajuste de Rietveld para a amostra A9

A figura 17 mostra o detalhamento do pico da (333) da amostra A9, onde verificamos a presença de apenas uma fase ( $UO_{2+x}$ ), tendo também  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ . Esse mesmo comportamento pode ser notado para amostras A5, A6 e S11 (ver tab I e II).

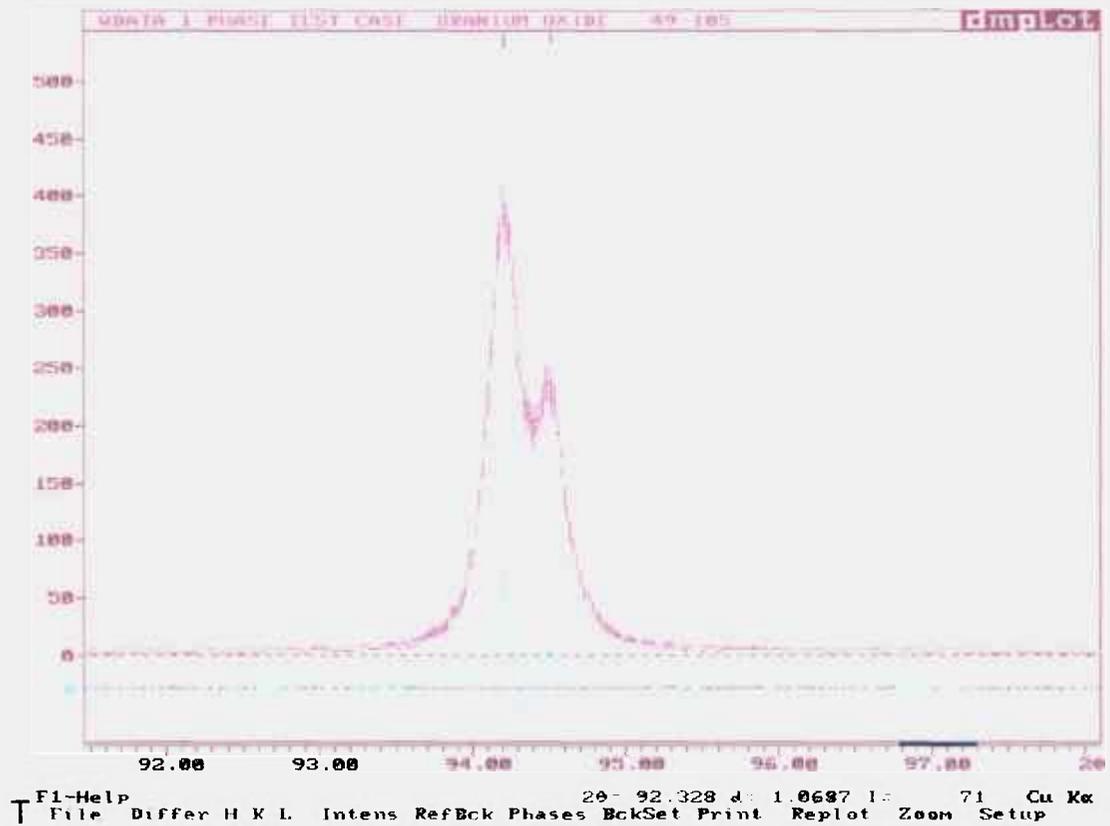


Figura 17 - Detalhamento do pico (333) da amostra A9.

Na figura 18 nota-se a presença de apenas uma fase ( $UO_{2+x}$ ), no detalhamento do pico (333) da amostra A6, tendo também  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ . Esse mesmo comportamento pode ser notado para amostras A5, A9 e S11 (ver tab I e II).

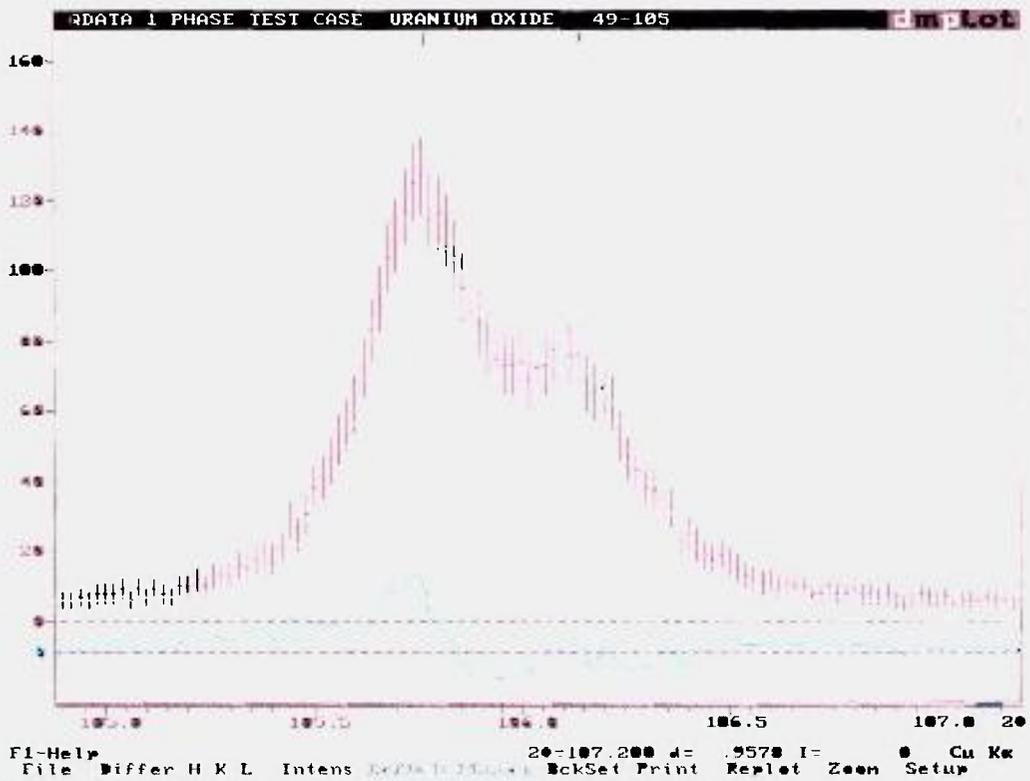


Figura 18 - Detalhamento do pico (333) da amostra A6

As quatro amostras que podem ser corretamente classificadas como urânica estequiométrica são as amostras A5, A6, A9 e S11 pois apresentam valores adequados para o excesso de oxigênio seja pela técnica voltamétrica ou gravimétrica, além de apresentar apenas uma fase.

## 11. CONCLUSÕES FINAIS

As técnicas de voltametria e gravimetria não detectam fatores estruturais importantes na avaliação da não estequiometria do O/U.

É necessário um estudo sistemático da influência de defeitos da rede e fases formadas nos resultados de O/U por gravimetria .

Na utilização da técnica voltamétrica é fundamental a análise química dos interferentes que possuem potencial de redução muito próximo do urânio.

A técnica de difração não é a mais indicada na avaliação da razão O/U, através da medida do parâmetro de rede.

A técnica de difração, com o auxílio do método de Rietveld é fundamental na análise da estrutura cristalina, para avaliar e validar os resultados de gravimetria e voltametria.

## 12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - CORDFUNKE, E.H.P. "The Chemistry of Uranium". Amsterdam, Elsevier, 1969.
- 2 - FERRARI, K.R.; HIRATA, M.; BUSTILLOS, O.V.; RIELLA, H. "Determinação da relação O/U das pastilhas sinterizadas de Óxido de Gadolínio pela técnica Gravimétrica". In: ABN, Nuclear Energy: 3º Congresso Geral de... Rio de Janeiro, 22-27 de julho de 1990. RJ. 1991.
- 3 - BUSTILLOS, J.W.V. "Utilização da técnica de Espectrometria de Massa na análise de gases oclusos em pastilhas de Dióxido de Urânio". São Paulo, 1986. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 4 - FERRARI, K.R.; RIELLA, H. "Variação da Razão Estequiométrica O/U durante a estocagem do combustível nuclear UO<sub>2</sub>". São Paulo, 1995. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 5 - SAITO, Y. "Oxidation process and reactivity of Uranium Dioxide"
- 6 - BELLE, J. "Uranium Dioxide. Properties and nuclear applications". USAEC, 1961.
- 7 - OLANDER, D.R. "Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Element" Spring-Field, Virginia, National Technical Information Service, (TID-26711-P1).
- 8 - OHASHI, H.; NODA, E.; MOROZUMI, T. "Oxidation of Uranium Dioxide". *J. Nucl. Sci. Technol.*, 11: 445-51, 1974.
- 9 - STEHLE, H.; ASSMANN, H.; LWR STEHLE, H.; WUNDERLICH, F. "Uranium Dioxide Property Fuel Rods". *Nucl. Eng. Des.*, 33:230-60, 1975.
- 10 - S. ARONSON, R.B. ROOF JR., J. BELLE, J. *Chem. Phys.* 27(1957)137.

- 11 - H. OHASHI, H. HAYASHI, M. NABESHIMA, T. MOROZUNI, BULL. Fac. Eng. Hokkaido Univ. 134 (1987) 49.
- 12 - M.J. BANNISTER, *J. Nucl. Mater.* 26 (1968) 174.
- 13 - K.K. BAE, B.G. KIM, Y.W. LEE, M.S. YANG, H.S. PARK, *J. Nucl. Mater.* 209 (1994) 274
- 14 - T.K. CAMPBELL, E.R. GILBERT, C.K. THORNHILL, B.J. WRONA, *Nucl. Technol.* 84 (1989) 182.
- 15 - J. NOVAK, I.J. HASTINGS, E. MIZZAN, R.J. CHENIER, *Nucl. Technol.* 63 (1983) 254.
- 16 - D.J.M. BEVAN, I.E. GREY, B.T.M. WILLIS, *J. Solid State Chem.* 61 (1986) 1.
- 17 - B.T.M. WILLIS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 83 (1987) 1073.
- 18 - B.O. LOOPSTRA, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 651.
- 19 - D.G. BOASE, T.T. VANDERGRAAF, *Nucl. Technol.* 32 (1977) 60.
- 20 - M. GUYONVARH, R. LE MEUR, *Report CEA-R-3329*, 1967.
- 21 - K.J. SCHNEIDER, S.J. MITCHELL, A.B. JOHNSON Jr., Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. On "High Level Radioactive Waste Management", Las Vegas, 1992, p. 1159.
- 22 - S. KAWASAKI, J. NAKAMURA, Proc. IAEA "Coordinated Research Program Meeting on Behaviour on Spent Fuel and Storage Facility Components During Long-Term Storage", IAEA, Vienna, 1991.

- 23 - P.E. BLACKBURN, J. WEISSBART, E.A. GULBRANSEN, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 902.
- 24 - W. JANDER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 163 (1927) I.
- 25 - C. WAGNER, K. GRUNEWALD, *Z. Phys. Chem.* B40 (1938) 455.
- 26 - D.E.Y. WALKER, *J. Appl. Chem.* 15 (1965) 128.
- 27 - G.S. YOU, K.S. KIM, D.K. MIN, S.G. RO, E.K. KIM, *J. Korean Nucl. Soc.* 27 (1995) 67.
- 28 - P. TAYLOR, E.A. BURESS, D.G. OWEN, *J. Nucl. Mater.* 88 (1980) 153.
- 29 - L.E. THOMAS, R.E. EINZIGER, H.C. BUCHANAN, *J. Nucl. Mater.* 201 (1993) 310.
- 30 - K. M. WASYWICH, W. H. HOCKING, D. W. SHOESMITH, P. TAYLOR, *Nucl. Technol.* 104 (1993) 309.
- 31 - H.R. HOEKSTRA, S. SIEGEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18 (1961) 154.
- 32 - P. TAYLOR, R.J. LEMIRE, D.D. WOOD, *Nucl. Technol.* 104 (1993) 164.
- 33 - I.F. FERGUSON, J.D.M. MACONNELL, *Proc. R. Soc. London Ser. A:* 241 (1957).
- 34 - J.S. ANDERSON, L.E.J. ROBERTS, E.A. HARPER, *J. Chem. Soc.* (1955) 3946.
- 35 - J.S. ANDERSON, A. HARPER, S. MOORBATH, L.E.J. ROBERTS, *UK Atomic Energy Authority Report, AERE C/R 886, 1955.*
- 36 - L.E. THOMAS, R.E. EINZIGER, *Mater. Charact.* 28 (1992) 149.

- 37 - L.E. THOMAS, R.E. EINZIGER, R.E. WOODLEY, *J.Nucl.Mater.* 166(1989) 243.
- 38 - P. A. TEMPEST, P.M. TUCKER, J.W. TYLER, *J.Nuclear Mater.* 151(1988) 251.
- 39 - G.C. ALLEN, *Philos.Mag.* B 51(1985)465.
- 40S. SUNDER, D.W. SHOESMITH, M.G. BAILEY, F.W. STANCHELL, N.S. MCINTYRE, *J. Electro anal. Chem.* 130 (1981)163.
- 41 - HJ. MATZKE, *Radiat. Eff.* 64 (1982)3.
- 42 - R. MCACHERN, *J.Nucl.Mater.*, 245 (1997)
- 43 - P. TAYLOR, D.D. WOOD, A.M. DUCLOS MATE, *J. Nucl. Mater.* 189 (1992) 116.
- 44 - G.C. ALLEN, P.A. TEMPEST, J.W. TYLER, *Philos.Mag.* B54 (1986) L67.
- 45 - M. IWASAKI, T. SAKURAI, N. ISHIKAWA, Y. KOBAYASHI, *J.Nucl.Sci. Technol.* 5 (1968) 652.
- 46 - D.K. SMITH, B.E. SCHEETZ, C.A.F. ANDERSON, K.L. SMITH, *Uranium I* (1982) 79.
- 47- S. SUNDER, N.H. MILLER, *J.Nucl.Mater.* 231 (1996) 121.
- 48 - S. SUNDER, N.H. MILLER, *Report AECL-11351 COG-95-296*, 1995.
- 49 - P. TAYLOR, D. D. WOOD, D.G. OWEN, W.G. HUTCHINGS, A.M. DUCLOS, *Atomic Energy of Canada Limited Report*, AECL 10476, COG-91-292, 1991.

- 50 - P.TAYLOR,D.D. WOOD, A. M. DUCLOS, D.G. OWEN,*J. Nucl. Mater.* 168 (1989) 70.
- 51 - P.TAYLOR,D.D.WOOD,D.G.OWEN,*J.Nucl.Mater.* 223 (1995)316.
- 52 - S.H.HUSTON,MALLINCKRODT *Chemical Works (USA)Report*,NYO-5222,1948.
- 53 - G.L.MARTIN,MALLINCKRODT *Chemical Works (USA) Report*,NYO-5228,1948.
- 54 - S.M.LANG,F.P.KNUDSEN,C.L.FILLMORE,R.S.ROTH,NBS Circ.568 (1956).
- 55 - D.A. VAUGHAN,J.R.BRIDGE,C.M.SCHWARTZ, *Battelle Memorial Institute Report*,BMI-1241,1957.
- 56 - E.R. GILBERT,G.D.WHITE,C.A. KNOX, "Proc.Int.Workshop on Irradiated Fuel Storage: Operating Experience and Development Programs", Toronto,Canada, 1984,p.551.
- 57 - T.K. CAMPBELL, E.R. GILBERT, G.D. WHITE, G.F. PIEPEL,B.J.WRONA, *Nucl.Technol.* 85 (1989) 160.
- 58 - T. K. CAMPBELL,E. R.GILBERT, C.K.THORNHILL, G.D.WHITE, G.F.PIEPEL, C. W .J. GRIFFIN, *Pacific Northwest Laboratories Report*,PNL-6201,1987.
- 59 - R.WANG, *Pacific Northwest Laboratory Report*,PNL-3566,1981.
- 60 - T.WADSTEN,*J.Nucl.Mater.* 64 (1977) 315.
- 61 - H.R. HOEKSTRA, A. SANTORO,S. SIEGEL,*J.Inorg.Nucl.Chem.*18 (1961) 166.
- 62 - K.T. HARRISON,C. PADGETT, K.T. SCOTT, *J.Nucl. Mater.*23 (1967) 121.

63 - R. E. EINZIGER, H. C. BUCHANAN, *Westinghouse Hanford Company Report*, WHC-EP-0070, 1988.

64 - R.E.EINZIGER, R.E. WOODLEY. "Proc. Waste Management" 85.vol.1.Tucson.AZ.1985,p.505.

65 - R.E.WOODLEY. R.E.EINZIGER, H.C.BUCHANAN, *Nucl. Technol.* 85 (1989) 74.

66 - Y.SAITO, NIHON KINZOKU GAKKAI-SHI 39 (1975) 760.

67 - V. D. CHUMACHKOVA ,E. G. LAVUT, K.M.DUNAEVA, E.A .IPPOLITOVA, *Radiokhimiya* 16 (1974) 548.

68 - J.BELLE (ED.), "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications", Naval Reactors, Division of Reactor Development, USAEC, 1961.

69 - L.E.J.ROBERTS, *Q.Rev.* 15 (1961) 442.

70 - A. BEL.Y.CARTERET, "Proc. 2<sup>nd</sup> UN Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy", vol.6, 1958,p.612.

71 - B.A.J. LISTER, G.M. GILLIES, "Progress in Nuclear Energy" ser.3,vol.1, McGraw-Hill, New York. 1956, p.19.

72 - V.A. ALEKSEYEV, L.A.ANAN`YEVA, R.P. RAFAL`SKIY, IZV AKAD. Nauk SSSR Ser.Geol.9 (1979)80.

73 - S.TAKEUCHI, Y. SAITO, *Trans.Jpn. Inst.Metals* (Sendai) 1960.

74 - C.WAGNER, *Z. Phys.Chem.*B 21 (1933) 25.

75 - C.WAGNER, *Z. Phys.Chem.*B 32 (1936) 447.

- 76 - PARKER, S. HASKO, G. F. RYNDERS, C.H. SCHREYER, H. SHAPIRO, H.J. FOSTER, S.T. DE LUCA, *U.S. National Bureau of Standards Report*, NTIS-LAR-37, 1960.
- 77 - D. KOLAR, E.D. LYNCH, J.H. HANDWERK, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 141.
- 78 - J.B. PRICE, M.J. BENNETT, F.L. CULLEN, J.F. NORTON, S.R. CANETOLI, *Proc. 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Microscopy of Oxidation*, Cambridge, UK, 1991, p. 411.
- 79 - G.D. WHITE, E.R. GILBERT, *Proc. 3rd Int. Spend Fuel Storage/Technology Symp./Workshop*, Seattle, WA, 1986, p. 147.
- 80 - P. WOOD, G.H. BANNISTER, *Proc. Workshop on Chemical Reactivity of Oxide Fuel and Fission Product Release*, Berkeley, UK, 1987, p. 19.
- 81 - K.T. SCOTT, K.T. HARRISON, *Am. Nucl. Soc. Trans.* 43 (1982) 317.
- 82 - G.C. ALLEN, P.A. TEMPEST, J.W. TYLER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 84 (1988) 4049.
- 83 - G.C. ALLEN, P.A. TEMPEST, J.W. TYLER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 84 (1988) 4061.
- 84 - F. GRONVOLD, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1 (1955) 357.
- 85 - B.E. SCHANER, *J. Nucl. Mater.* 2 (1960) 110.
- 86 - E.F. WESTRUN JR., F. GRONVOLD, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 39.
- 87 - P. PERIO, *BULL. Soc. Chim. Fr.* 20 (1953) 256.

- 88 - P.PERIO,BULL. *Soc.Chim.Fr* 20 (1953)840.
- 89 - K. A. SIMPSON,P.WOOD, Proc. NRc "Worshop on Spent Fuel/Cladding Reaction During Dry Storage", Gaithersburg, MD,1983 (NUREG/CP-0049),p.70.
- 90 - F.GRONVOLD,H.HARALDSEN, *Nature* 162 (1948) 69.
- 91 - K.B.ALBERTMAN.J.S.ANDERSON.*J.Chem.Soc.*(1949)S303.
- 92 - E.U.KUZ'MICHEVA, L.M.KOVBA,E.A.IPPOLITOVA, *Radiokhimiya* 13 (1971)852.
- 93 - V.G.VLASOV,A.F.BESSONOV,IZV.VYSSH.UCHEB.ZAVED TSVETN.*Metall.* 5 (1962) 113.
- 94 - A.F.BESSONOV. V.N.STREKALOVSKII,V.M. *Ust`yantsev,Kristallografiya* 10 (1965) 570.
- 95 - A.F.BESSONOV, G.A.TAKSIS, Y.N. SEMAVIN, IZV.AKAD. NAUKSSSR *Neorg.Mater.*3 (1967).1104.
- 96 - R. E. DCMARCO, H.A. HELLER, R.C. ABBOTT ,W.BURKHARDT *.Am.Ceram.Soc.Bull.*38 (1959)360.
- 97 - W.A. JOHNSON, R.F. MEHL, Am. Inst. Mining and Metall. Eng.,Metals Division, *Tech. Publ.* 1089, 1939.
- 98 - W.A. JOHNSON,R.F. METHL,Trans.Am.Inst. Mining Metall.Eng. 135 (1939) 416.
- 99 - R. J. MCEACHERN, J.W.CHOI, M.KOLAR, W.LONG, P. TAYLOR, D.D. WOOD, *J.Nucl.Mater.* 249 (1997) 58.

- 100 - H.OHASHI,E.NODA, T.MOROZUMI.*J.Nuclear Sci. Technol.II* (1974) 445.
- 101 - M.J.BENNET,J.B.PRICE,P.WOOD,*Nucl.Energ.27* (1988)49.
- 102 - G.S. YOU, K.S. KIM, S.G. RO, E.K. KIM, Proc.JAERI- KAERI Joint Seminar on Post-Irradiation Examination, Oarai, Japan, 1992,1992 (publ. 1993), JAERI-M 93-016,1993, section 3.4.
- 103 - P.WOOD,M.J.BENNET,M.R.HOULTON,J.B.PRICE,Proc.BNES Conf.,vol.2, Stratford-upon-Avon,UK,1985,p.116.
- 104 - J.S.ANDERSON,BULL.*Soc.Chim.Fr.20* (1953)781.
- 105 - S.R. TEIXEIRA, K.IMAKUMA,*J. Nucl. Mater.* 178 (1991) 33.
- 106 - L.E. THOMAS,O.D.SLACLE,R.E.EINZIGER,*J. Nucl. Mater.*184 (1991) 117.
- 107 - T.SMITH. Atomics International Report. NAA-SR-4677,1960.
- 108 - WARREN,B.E. "X ray diffraction. Reading. Mass"., *Addison-Wesley*, 1969.
- 109 - ZIMMER, E.; NAEFFE, P.; RINGEL, H. "Aqueous chemical process for the preparation of high temperature reactor fuel kernels". *Radiochim. Acta*, 25: 161-9, 1978.
- 110 - GRONVOLD, F. "High temperature x-ray study of Uranium Oxide in  $UO_2$ - $U_3O_8$  region". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1: 357-70, 1955.
- 111 - NAITO, K.; KAMEGASHIRA, N. "High temperature chemistry of ceramic nuclear fuels with emphasis on nonstoichiometry". *Adv. Nucl. Sci. Technol.*, 9:99-180, 1976.

112 - YOUNG, W.A.; LYNDY, L.; MOHL, J.S.; LIBOWITZ, G.G. "An x Ray and density study of nonstoichiometry in Uranium Oxides". Canoga Park, Calif., North American Aviation, 1962. (NAASR-6765).

113 - COSTA, M. I. "Estudos dos Óxidos de Urânio em altas temperaturas por Difração de Raios-x". São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1978. (Dissertação de mestrado). (IES-DT-094).

114 - HERAK, R. "The crystal structure of the high temperature modification of  $U_3O_8$ ". *Acta Crystallogr.* ; B25:2505-8, 1969.

115 - JUNIOR, C.L.J., RIELLA, H.G., "Estudo dos Parâmetros de Processos da Redução do Tricarbonato de Amônio e Uranilo a Dióxido de Urânio em Forno de Leito Fluidizado" São Paulo, 1992 (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

116 - J. HEYROYSKY AND J. KUTA - "Principles of Polarography" - *Academic Press*, Cap.2 (1966).

117- G.W.C. MILNER AND G.PHILIPS- "Electroanalytical Chemistry" Nurnberg, H. W., Editor Wiley, New York, 1974, Cap.II. R.R. Murthy and V.S.Rao - *Analyst*, 109, 111 (1984).

118 - CARVALHO, F.M.; ABRÃO, A. "Uso da Voltametria na determinação de Urânio e elementos associados em compostos de interesse nuclear". São Paulo, 1988 (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

119 - CARVALHO, F.M.S.; ABRÃO, A. "Microamount determination of Uranium in Thorium by hanging drop Polarography". *An Assoc.Brasil.Quim.* 33(1-4), 37-41, 1982.

120 - TAYLOR, P.; LEMIRE, R.J.; WOOD, D.D. "The influence of moisture on air oxidation of  $UO_2$  Calculation and Observation". *Nucl. Technol.*, 104:164-70. 1993.

121- CARVALHO, F. M.; ABRÃO, A. "Determinação voltamétrica da relação O/U em Óxidos de Urânio". São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, junho 1988. (Publicação IPEN 148).

122- SEQUEIRA, F.M.C. , ABRÃO, A. "Determinação de Urânio em materiais fosfatados por Polarografia de gota pendente". In: Eletroquímica e eletroanalítica: anais do 3º simpósio de química, 1982. p.251.

123 - BUSTILLOS, J.O.W.V.; RIELLA, H.G. "Determinação da razão O/U no Dióxido de Urânio pela técnica Gravimétrica." São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, abril 1986.(publicação IPEN 101).

124 - GREENWOOD, N. N. "Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry". London Butterworths, 1970.

125 - WILLIS, B.T. "The defects structure of hyper-stoichiometric Uranium Dioxide" . *Acta Crystallogr.* A34:88-90, 1978.

126 - KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. "X ray Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials". New York, Wiley & Sons, 1974.

127- CULLITY, B.D. "Elements of X ray Diffraction" Reading Addison-Mass. Addison-Wesley, 1967.

128 - YOUNG, R.A. "The Rietveld Method", Oxford, *University Pre Inc.*, New York, 1995.

129 - HILL,J.R.;MADSEN,C.I. "Data collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis.Powder Diffraction",2,p.147-163,1987.

130 - BISH,L.D.;HOWARD,A.S. "Quantitative Phase Analysis Using Rietveld Method"*J.Appl. Cryst.*'21,p.86-91,1988.

131- HILL,J.R.;HOWARD,J.C. "Quantitative Phase Analysis From Neutron Powder Diffraction Data Using Rietveld Method", *J. Appl. Cryst.*'20,p.467-474,1987.

132 - DOLLASE,W.; "Correction of intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry": *Aplication of the March Model.J.Appl. Cryst.*19,p267-272,1986.

133 - PITSCHKE,W.;HERMANN,H.;MATTERN,N.; "The influence of surface Roughness on Diffracted X ray Intensities in Bragg-Brentano Geometry and its Effect on the Structure Determination by means of Rietveld Analysis". *Powder Diffraction.*8,p 75-83,1993

134 - YOUNG,R.A.; MOSS,T.S.; PAIVA SANTOS,C.O.; "Users Guide to Program DBWS9411 (30.03.95) for Rietveld Analysis of X ray and Neutron Powder Diffraction Patterns". *School of Physics, Georgia Institute of Thecnofogy, Atlanta.*

135 - YOUNG, R.A.; WILES, B.D. "Profile Shape Functions in Rietveld Refinements". *J.Appl. Cryst.*, 15, p.430-438,1982.

136 - MADSEN,C.I.; HILL,J.R. "Effect of Divergence and Receiving Slit Dimensions on Peak Profile Refinement Parameters in Rietveld Analysis of X ray Diffractometry Data", *J.Appl.Cryst.*, 21, p 398-405,1988.